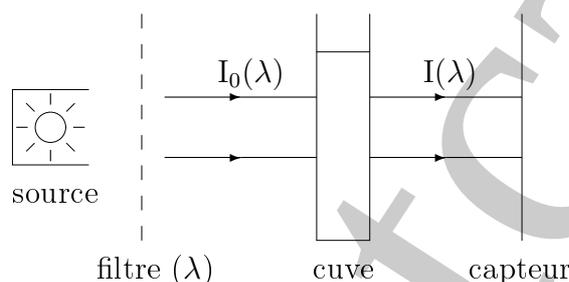


a. Principe du spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil qui mesure la capacité d'une substance chimique à absorber telle ou telle longueur d'onde. Il contient :

- une source de lumière blanche ;
- un monochromateur (ou filtre), ne laissant passer qu'un intervalle de longueurs d'ondes très réduit autour d'une longueur d'onde λ imposée par l'utilisateur ;
- un logement où mettre les échantillons de substances chimiques qui nous intéressent ;
- un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

Pour chaque λ , l'intensité lumineuse incidente (c'est-à-dire avant de passer dans la substance à analyser) est appelée $I_0(\lambda)$ et l'intensité lumineuse émergente (qui sort de l'échantillon) est appelée $I(\lambda)$.



b. Absorbance

Le spectrophotomètre mesure une grandeur appelée **absorbance** sans unité, dépendant de λ et notée $A(\lambda)$ (ou parfois simplement A quand il n'y a pas de confusion possible), définie par

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad \text{qui donne, réciproquement,} \quad \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = 10^{A(\lambda)}$$

Comme $I_0(\lambda) > I(\lambda)$, l'absorbance est une grandeur **positive**. Elle ne dépasse jamais 3.

L'utilisation de l'échelle logarithmique (logarithme décimal) fait que :

- lorsque la substance laisse passer toutes les radiations ($I(\lambda) = I_0(\lambda)$), l'absorbance est nulle ;
- lorsque la substance ne laisse passer qu'un dixième de la lumière incidente de longueur d'onde λ , c'est-à-dire quand $I(\lambda) = 0,1 I_0(\lambda)$, l'absorbance vaut l'unité ($A(\lambda) = 1$) ;
- quand $A(\lambda)$ augmente de 1, l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon est divisée par 10.

c. Relation entre absorbance et concentration

L'absorbance d'un mélange pour une longueur d'onde donnée dépend de la concentration des espèces absorbantes dans le mélange ainsi que de la longueur ℓ de solution traversée. On constate que dans certaines conditions (concentrations pas trop élevées, solution homogène, mélange stable à la lumière...), l'absorbance est proportionnelle à ℓ et à la concentration molaire de l'espèce chimique absorbante dans la solution.

On écrit ainsi la **loi de Beer-Lambert**

$$A = \varepsilon \ell [X]$$

avec

- A absorbance de la solution donnée pour la longueur d'onde donnée (sans unité)
- ℓ longueur de la solution traversée par la lumière, en cm
- $[X]$ concentration effective de l'espèce absorbante, en mol.L^{-1}
- ε coefficient d'extinction molaire du soluté, en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Lorsque dans une solution plusieurs espèces colorées absorbent à la même longueur d'onde, leurs absorbances respectives sont additives. Si les espèces colorées sont X_n , d'extinctions molaires ε_n , alors la loi de Beer-Lambert s'écrit

$$A = \sum_n \varepsilon_n \ell [X_n]$$