

ABSORPTION DES RAYONNEMENTS

1. L'absorption des rayonnements

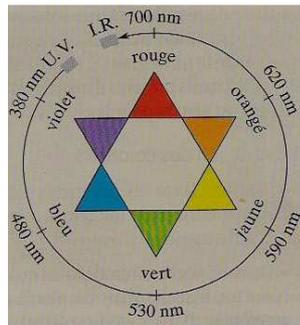
1.1 Couleur d'une substance

La couleur est la manifestation de l'absorption de lumière visible (λ de 400 à 800 nm, soit de 0,4 à 0,8 μm).

Les substances qui absorbent seulement dans l'UV (ultra-violet) proche ($\lambda = 200$ à 400 nm) et dans l'IR (infra-rouge: $\lambda > 800$ nm) apparaissent incolores.

Toutes les substances absorbent dans l'UV lointain ($\lambda < 200$ nm).

Les solutions colorées absorbent principalement les radiations correspondant à leur couleur complémentaire.



Exemple : une solution de bleu de méthylène absorbe principalement la couleur orange, elle paraît bleue (couleur complémentaire).

Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

Exemple : Le vert de bromocrésol absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm et à $\lambda_{\text{max}} = 635$ nm, les couleurs complémentaires sont jaune-orange et bleu-vert, le mélange donne du vert.

1.2 Interprétation énergétique

Comme pour les atomes, les molécules possèdent des niveaux d'énergie mais en quantité plus importante.

Le passage pour la molécule d'un niveau d'énergie à un autre s'accompagne d'une émission ou d'une absorption de lumière.

La longueur d'onde de la lumière émise ou absorbée lorsqu'il y a passage du niveau E_p au niveau E_n est :

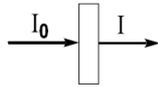
$$\lambda = \frac{hc}{E_p - E_n}$$

2. Absorption de la lumière par une solution : transmittance et absorbance

2.1 Transmittance T

La transmittance est une mesure quantitative de l'absorption d'une radiation à une longueur d'onde donnée par un composé.

Soit I_0 l'intensité incidente de la lumière sur l'échantillon et I l'intensité transmise par l'échantillon.



On appelle transmittance T le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La transmittance est inférieure ou égale à 1. Elle est égale à 1 pour une solution qui n'absorbe pas du tout la lumière. C'est une grandeur sans unité.

2.2 Absorbance A

L'absorbance A d'une solution de transmittance T est donnée par la relation :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance A est aussi appelée densité optique D.O. Comme la transmittance, l'absorbance est une grandeur sans unité.

3. La loi de Beer-Lambert

3.1 Enoncé

L'absorbance des solutions éclairées en lumière monochromatique dépend de quatre facteurs :

- l'épaisseur de solution traversée
- la longueur d'onde de la lumière utilisée
- la nature du soluté que contient la solution
- la concentration de la solution

L'absorbance d'une solution est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

l : épaisseur de solution traversée en mètre (m)

C : concentration molaire de la solution en mole par mètre cube ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

ε : facteur qui dépend à la fois de la nature du soluté et de la longueur d'onde utilisée. Il est appelé coefficient d'extinction molaire en mètre carré par mol ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}$). Il est une fonction de la longueur d'onde.

Remarque : Les unités fréquemment utilisées sont l en cm, C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ε en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.2 Conditions d'utilisation de la loi

Pour que la loi de Beer-Lambert s'applique, il faut que :

- la lumière soit monochromatique
- les solutions utilisées soient très peu concentrées (Dans le cas contraire, elles peuvent absorber toute la lumière).
- les solutions soient homogènes (ni suspension, ni émulsion) et non fluorescente.

3.3 Absorbance d'un mélange

Si une solution contient deux (ou plusieurs) espèces absorbantes de concentrations respectives c_1 et c_2 (c_3, \dots) et qui ne réagissent pas ensemble, l'absorbance du mélange est égale à la somme des absorbances de chaque espèces.

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \varepsilon_1 \times l \times C_1 + \varepsilon_2 \times l \times C_2 + \dots$$

4. Absorptiométrie : dosage d'une solution par spectrophotométrie

4.1 Principe

La spectrophotométrie permet de mesurer l'absorbance d'une solution à l'aide d'un spectrophotomètre pour une longueur d'onde donnée. Cela permet de doser une solution.

4.2 Le spectrophotomètre

Le spectrophotomètre UV-visible possède une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de mesure de l'absorbance A .

La source de lumière est constituée d'une ou deux lampes : une lampe à incandescence à filament de tungstène pour la lumière visible et une lampe au deutérium pour l'ultraviolet.

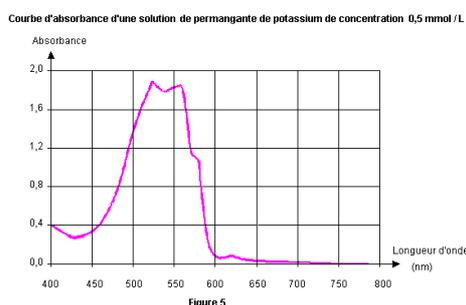
Le monochromateur est constitué d'un prisme ou d'un réseau et permet la séparation des longueurs d'ondes émises.

4.3 Choix de la longueur d'onde de travail

On se place à la longueur d'onde pour laquelle l'absorption est maximum. Cela permet d'avoir une meilleure précision pour les mesures. Le tracé de la courbe $A = f(\lambda)$ pour cette substance permet donc de déterminer la longueur d'onde de travail.

Exemple : Solution de permanganate de potassium

On observe un maximum à 525 nm. C'est cette longueur d'onde que l'on choisira pour longueur de travail.



4.4 Détermination de la concentration de la solution

On utilise une série de solutions de concentrations c connues. On détermine pour chaque solution l'absorbance puis on trace la courbe $A = f(c)$. Celle-ci est une droite si les concentrations utilisées sont faibles (de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mol.L⁻¹). Pour la solution de concentration inconnue, on mesure son absorbance et à l'aide de la courbe précédente, on détermine sa concentration.