Photométrie

I Notions de photométrie.
II Loi de Beer-Lambert
III Dosage par photométrie UV-visible.

I Notions de photométrie.

- A quoi servent les parasols à la plage ?
- Le rayonnement transporte de l'énergie.

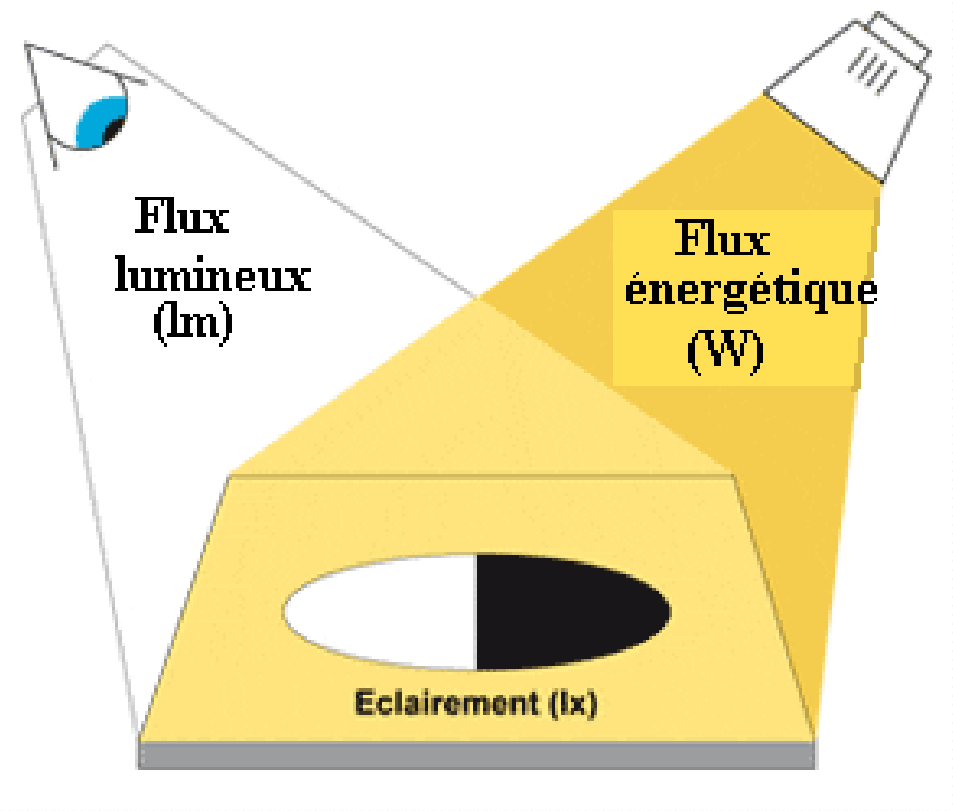
a- Définition du flux énergétique

- **Flux énergétique** : Φe, quantité d'énergie transportée par un faisceau de rayonnement par unité de temps. Unité : W.
- Ex : Soleil : 10 000 kW pour un surface de 1 hectare.
- Ex : lampe 100 W : Φe = 72 W.

- **Mesure** : Par absorption d'un matériau il est converti intégralement en chaleur : on peut mesurer la quantité de chaleur apportée par le flux et en déduire le flux énergétique.
- On emploie maintenant des composants électroniques qui convertissent le flux énergétique en courant électrique : cellules photoélectriques, photodiodes, phototransistors…

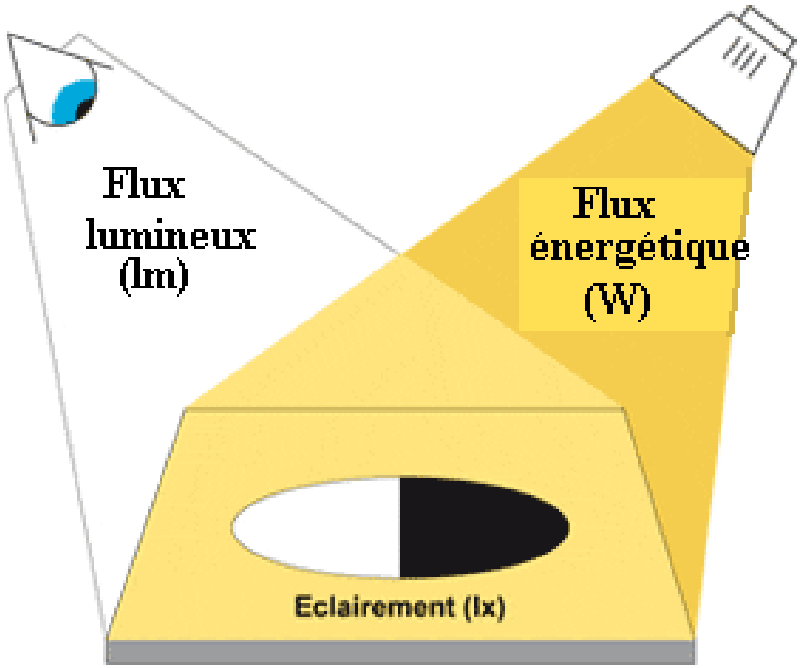
b- Le flux lumineux

- Φv est définit comme étant le flux perçu par l'œil. On admet que les rayonnements agissent sur l'œil de façon linéaire et additive.



- On parlera dans ce cours du Flux lumineux d'un **faisceau monochromatique** .
- Il est proportionnel à Φe : $\Phi v = K_\lambda \cdot \Phi e$
- K_λ est l'efficacité lumineuse.

- Pour quel rayonnement notre œil est-il le plus efficace?
- Qu'est ce que cela signifie?



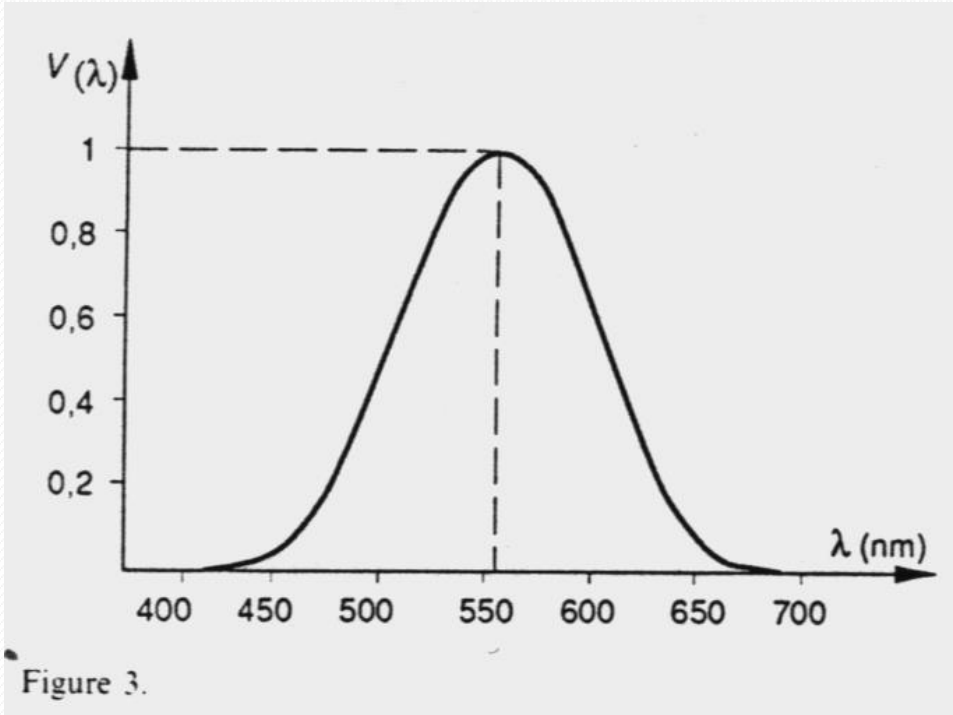


Figure 3.

Courbe de sensibilité spectrale de l'œil.

- Notre œil est plus sensible aux radiations du milieu du spectre de la lumière blanche (la mieux perçue est celle de 555 nm).
- On a besoin de moins de lumière pour voir les couleurs du centre du spectre que celles de ses extrémités.
- K_λ l'efficacité lumineuse est maximale (Km) pour λ=555 nm (jaune/verdatre).

- On définit donc l'efficacité lumineuse relative : $V_\lambda = K_\lambda / Km$
- Donc $\Phi v = Km \,.V\lambda \,.\, \Phi e$
- Φv flux lumineux en lumen (lm)
- Φe flux énergétique en W
- V_λ compris entre 0 et 1. ($V_\lambda = 1$ pour une longueur d'onde de 555 nm)
- $Km = 683\ lm.W^{-1}$.

c. Flux lumineux d'une lumière complexe

- On admet que le flux lumineux d'une lumière polychromatique correspond à la somme des flux de chaque longueur d'ondes.
- $\Delta\Phi e$ correspond à la part de flux énergétique due à $\Delta\lambda$.
- Donc on a $\Phi v = Km \Sigma V_{\lambda}. \Delta\Phi e$
- Note : $\Phi v / \Phi e$ est l'efficacité lumineuse du rayonnement.

d- Eclairement.

- Lorsqu'un faisceau lumineux Φv éclaire uniformément une surface S, on a Ev l'éclairement définit par :

$$E_V = \frac{\Phi_V}{S}$$

- Unité : Lux (Lx) ; 1Lx correspond à 1 m² éclairé par un flux de 1 Lumen.
- Ex : plein soleil 100 000 Lx ; table de travail 100 à 1000 Lx ; pleine lune 0.2 Lx.

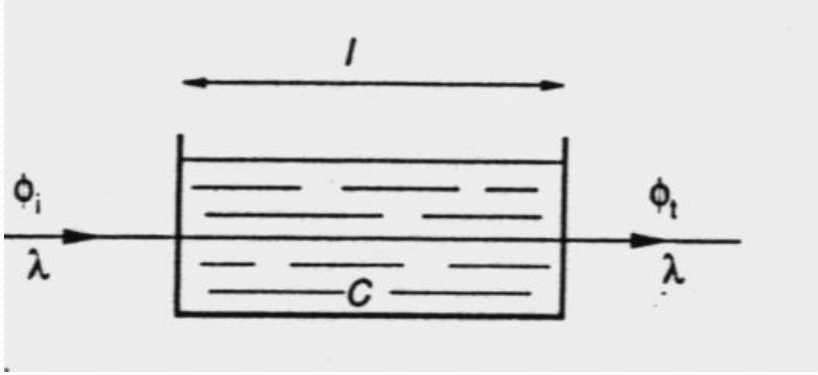
- L'éclairement se mesure avec un Luxmètre.

e - Mesures de flux.

- Φv est mesuré à l'aide de cellules photoélectriques (photopiles, photodiodes, cellules photoémissives , photomultiplicateurs…)
- Il est à noter que chaque composant a une sensibilité qui varie en fonction de la longueur d'onde à l'instar de notre œil.
- Ces composants ont déjà été vus, de manière générale on a une proportionnalité entre l'intensité électrique et le flux lumineux reçu.

II Loi de Beer-Lambert

a- Transmittance



- Φi : Flux lumineux incident.
- Φt : Flux lumineux transmis.
- Définir T :

$$T = \frac{\Phi_t}{\Phi_i}$$

- La transmittance, T, est le rapport du flux transmis au flux incident.
- Quelle est son unité?
- T est sans unité.

b- Absorbance

$$A = Log\left(\frac{\Phi_i}{\Phi_t}\right)$$

- A = Log (1/T) soit
- Quelle est l'unité de A ?
- A est sans unité.
- **Définition :**
- L'absorbance est le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance.

c- Loi de Beer-Lambert

- En lumière monochromatique, l'absorbance d'une substance en solution est proportionnelle à sa concentration, à l'épaisseur du liquide traversé et dépend de la longueur d'onde de la lumière :

$$A = \varepsilon \, l \, c$$

- **l** : épaisseur de la solution en m.
- **c** : concentration molaire de la substance absorbante en $mol.m^{-3}$.
- **ε** : absorbance linéique molaire (ou coefficient d'extinction molaire) qui dépend de λ en $m^2.mol^{-1}$

Conditions de validité de cette loi :

- La lumière doit être monochromatique.
- La concentration de la solution doit être faible.
- La solution ne doit pas contenir de précipité, de suspension, d'émulsion, ni être fluorescente.

- **Remarque** : on travaille avec la longueur d'onde qui présente le maximum d'absorption pour pouvoir considérer que ε est constant.

d-Additivité des absorbances des constituants d'une solution.

- Dans le cas suivant on a :
- $A = \text{Log} (\Phi i / \Phi t_2)$
- $= \text{Log} (\Phi i \,.\Phi t_1 / \Phi t_1 \,.\Phi t_2)$
- $= \text{Log} (\Phi i / \Phi t_1) + \text{Log} (\Phi t_1 / \Phi t_2)$
- $= A1 + A2$
- Soit :

$$A = \varepsilon_1 \, c_1 \, l + \varepsilon_2 \, c_2 \, l$$

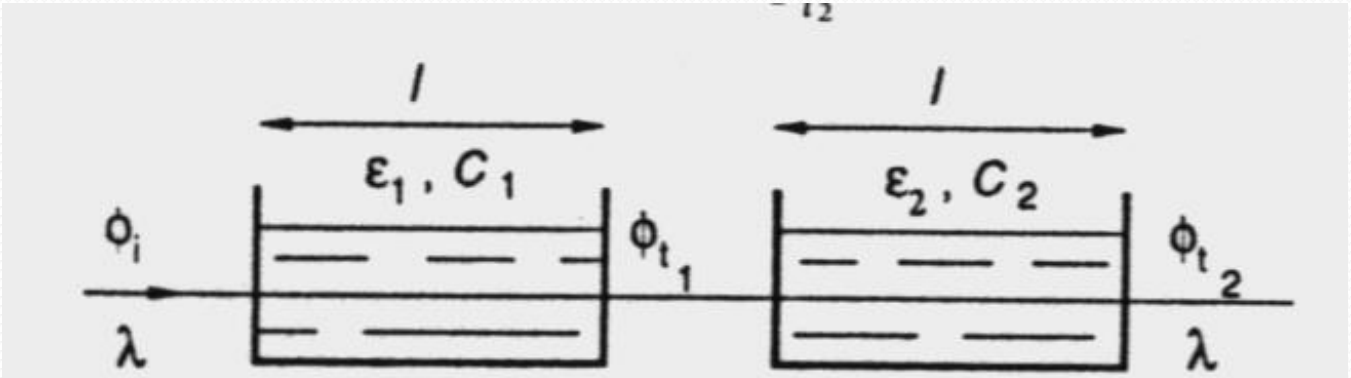


Figure 24.

- Cette additivité est valable si on considère les différents composés absorbants d'une solution :

  $A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \ldots$
- Il faut également considérer l'absorption de la cuve et celle du solvant, d'où la méthode suivante : On utilise 2 cuves, l'une « analyse » contient la substance à doser, l'autre « blanc » contient les mêmes ingrédients à l'exception de la substance à doser :

  Asubstance = Aanalyse- Ablanc.

III Dosages par photométrie UV-Visible.

a-Spectrophotomètre à simple faisceau UV-Visible

Schéma global d'un spectrophotomètre à simple faisceau.

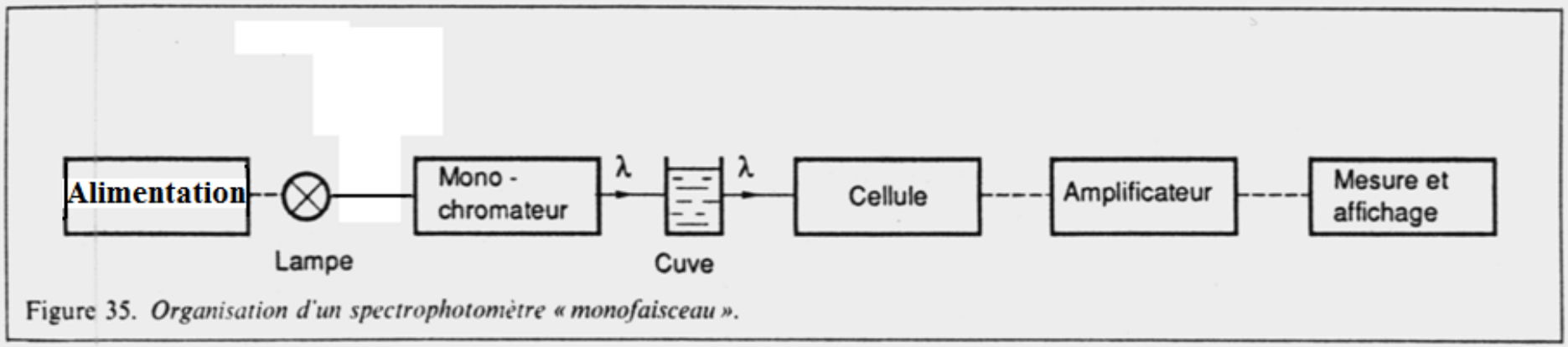


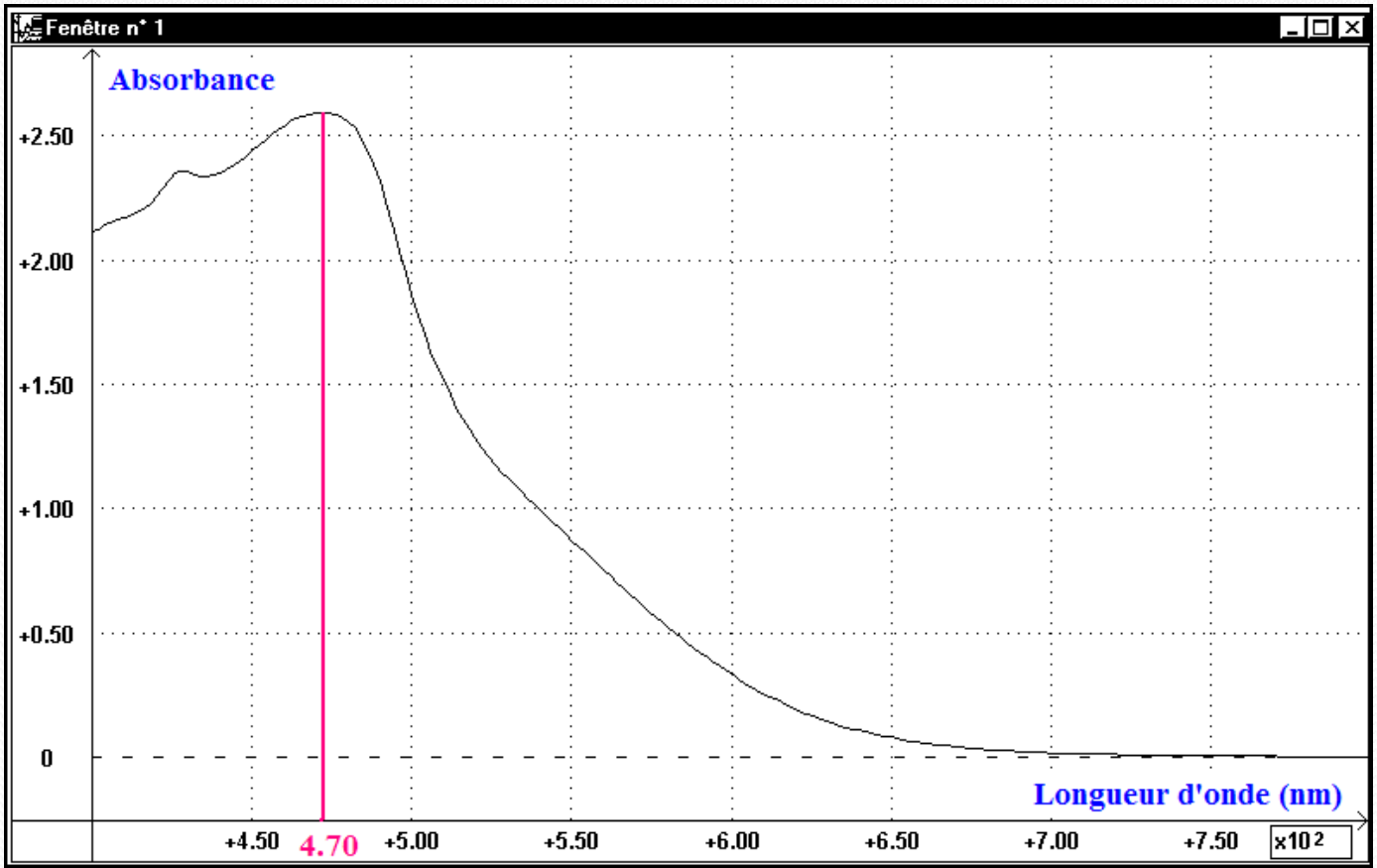
Figure 35. *Organisation d'un spectrophotomètre « monofaisceau ».*

b- Les principaux éléments

- **La source lumineuse** : Il s'agit d'une lampe à incandescence souvent secondée par une lampe à décharges pouvant émettre dans l'UV. L'alimentation est une alimentation de tension stabilisée.
- **Le monochromateur** : Il a pour rôle de délivrer une lumière monochromatique. A l'aide d'un réseau, utilisé en réflexion, (autrefois et plus rarement d'un prisme) on sélectionne un étroit faisceau qui passe par une fente. On obtient une lumière quasi monochromatique dont le spectre s'étend sur un $\Delta\lambda$ très faible (2 nm).
- **La cellule** : Il s'agit d'une cellule photosensible, souvent une photodiode ou d'une barrette de photodiodes.
- **Amplificateur** : Il s'agit d'un montage amplificateur analogue à ceux que nous verrons (AO) mais qui peut être plus complexe.
- **Affichage** : On sort un graphe ou les résultats numériques.

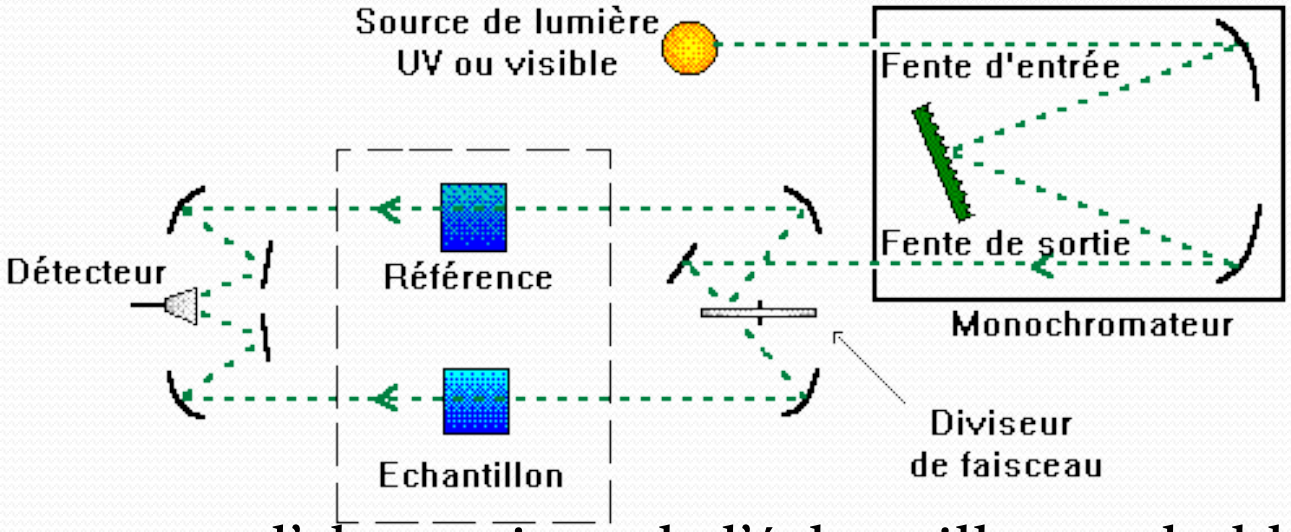
c- Utilisation

- Le spectrophotomètre à simple faisceau sert essentiellement à déterminer une concentration.
- On trace donc au préalable la courbe A = f(λ) afin de connaître la longueur d'onde de travail.

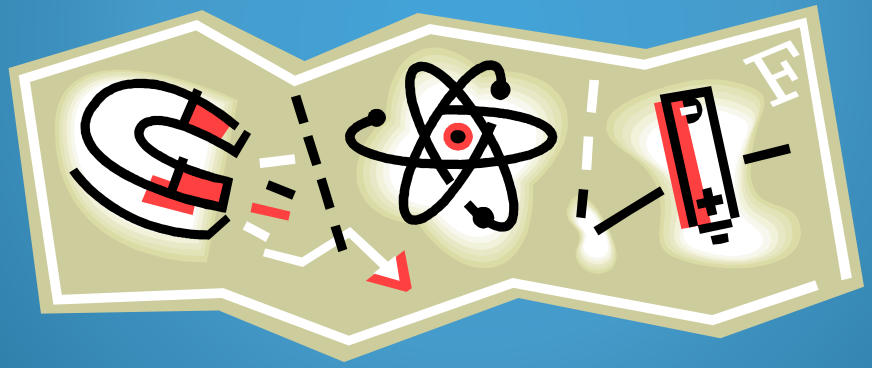


- On emploie une lumière monochromatique pour laquelle l'absorption est maximale afin de pouvoir considérer que ε est constant. En effet la lumière employée n'est jamais vraiment monochromatique et ε dépend de λ. Autour du pic d'absorption, ε est sensiblement constant.

d- spectrophotomètre UV-visible à double faisceau



- Les mesures d'absorptions de l'échantillon et du blanc peuvent être faites simultanément, ce qui permet un balayage aisé du spectre et l'établissement de la courbe

  $A = f(\lambda)$.
- On connait directement l'absorbance de la substance en solution dans l'échantillon.

FIN