

# CHAP. 6

## La spectroscopie --- atomique et moléculaire

---

1

# Généralités

# La spectroscopie

La spectroscopie est l'étude des **interactions** d'un rayonnement électromagnétique avec la matière (atomes, molécules, ions .....

- Les résultats de cette interaction permettent la connaissance de la **structure** atomique et moléculaire de la matière irradiée.

# Caractéristiques des ondes électromagnétiques

---

- **Longueur d'onde** :  $\lambda$  en angströms, ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), micromètre ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ) ou nanomètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )
- **Fréquence** : en cycles par seconde ou Hz;  
 $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ .
- **Nombre d'onde** :  $\sigma = 1/\lambda$  ou  $\nu$ ; si  $\lambda = 1 \text{ cm}$ , alors  $\sigma$  en KAYSER =  $1 \text{ cm}^{-1}$

# Caractéristiques des ondes électromagnétiques

- Chaque photon transporte une énergie  $h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Si  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  et  $T$  la période (en seconde)

$$\lambda = cT \quad \mu = \frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda}$$

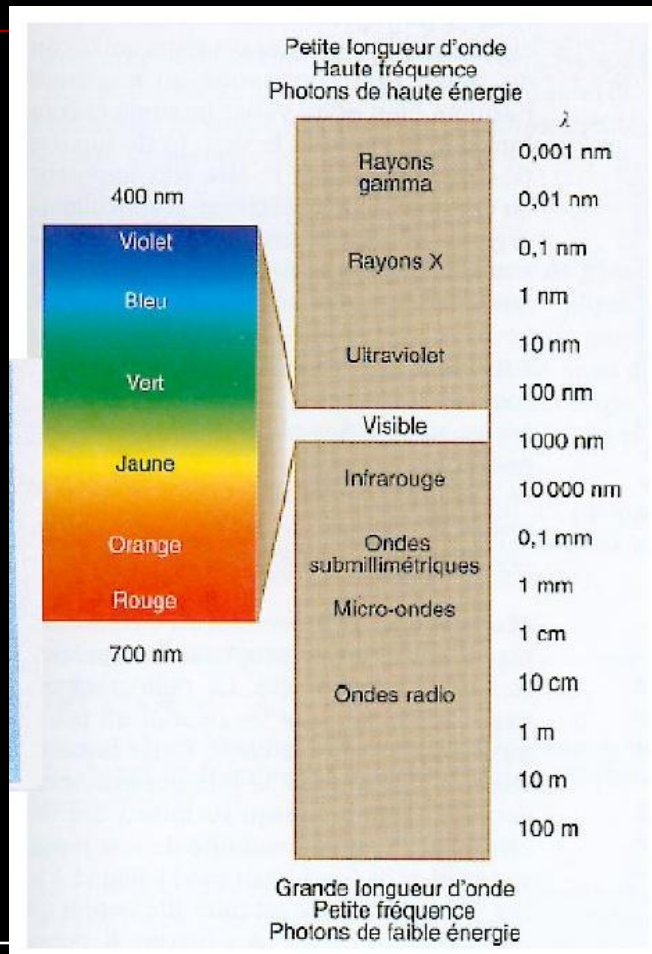
# Caractéristiques des ondes électromagnétiques

---

- L'énergie s'exprime par ,

$$E = h\nu = h \frac{c}{f}$$

# Caractéristiques des ondes électromagnétiques

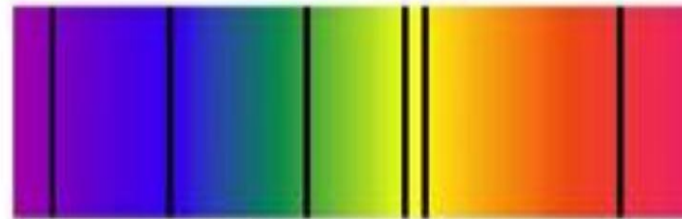
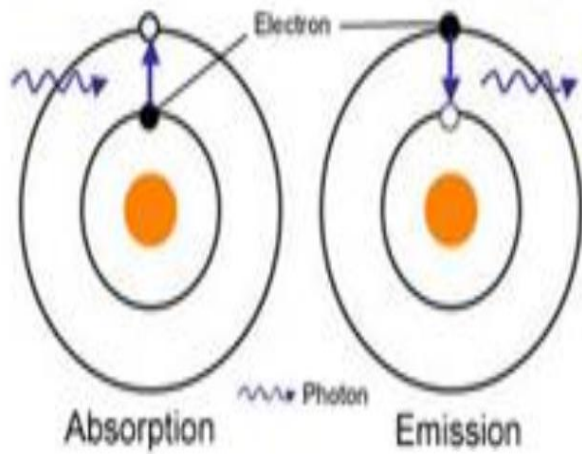


---

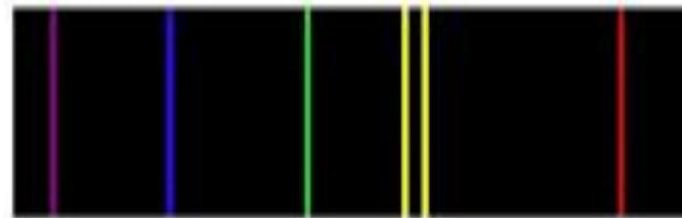
# 2

# Niveaux d'énergie des atomes et des molécules





Spectre d'absorption



Spectre d'émission

- 
- Les atomes et les molécules peuvent **emmagasiner** de l'**énergie** pendant un certain temps et la **restituer** ensuite au milieu extérieur sans avoir perdu, à aucun moment de leur individualité propre

- Etat **fondamental** : la particule n'a emmagasiné aucune énergie
- Etat **excité** : la particule a emmagasiné de l'énergie
- Energie **quantifiée** : les quantités d'énergie emmagasinées forment une suite discontinue.

# Energie des atomes

---

- Chaque atome est caractérisé par une **suite** de valeurs de niveaux qui lui est propre
- Un atome ne peut absorber en aucun cas une quantité d'énergie différente de celle qui le caractérise

# Energie des atomes

---

- L'absorption ou l'émission d'un rayonnement = transition entre 2 niveaux d'énergie qui caractérisent l'atome
- On représente sur un diagramme les différents niveaux d'énergie d'un atome avec les transitions correspondantes

# Energie des atomes

---

- La durée de vie de l'atome dans un état excité est très brève, de l'ordre de  $10^{-8}$  s
- Les transitions permises, qui correspondent à une raie spectrale sont indiquées par des règles de sélection
- Il ne peut y avoir de transition qu'entre niveaux de parités différentes

# Energie des atomes

---

- Au cours d'une transition, un seul électron dit **électron optique** voit ses nombres quantiques modifiés

# Energie des atomes

- Electron optique seul dans sa sous-couche

$\Delta l = \pm 1$  (Nombre quantique azimutal selon la sous couche)

$\Delta j = \pm 1$  ou  $0$  (Nombre quantique interne avec impossibilité  $j=0$ )

$j=1+1/2$  ou  $1-1/2$  (selon le spin)

$\Delta n$  quelconque (n fixant la couche)



# Energie des atomes

- ~~Electron optique n'est pas seul~~ dans sa sous-couche et (ou) les autres sous couches ne sont pas saturées : en plus des règles de l'électron, ajouter les règles relatives aux nombres quantiques de l'atome

# Energie des atomes

- ~~$\Delta J = \pm 1$  ou  $0$  ( avec impossibilité  $J=0$ )~~
- $\Delta L = \pm 1$  ou  $0$
- $\Delta S = 0$

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

# Energie des atomes

---

- La structure de l'atome dans un état excité est **différente** de sa structure dans l'état fondamental
- L'atome **conserve** le même nombre d'électrons dans les 2 états

# Energie des atomes

---

- La **différence** de structure peut être visualisée en disant que dans l'état excité, un ou plusieurs électrons de l'atome sont plus **éloignés** du noyau qu'ils ne le sont dans l'état fondamental : dilatation => **excitation électronique de l'atome**

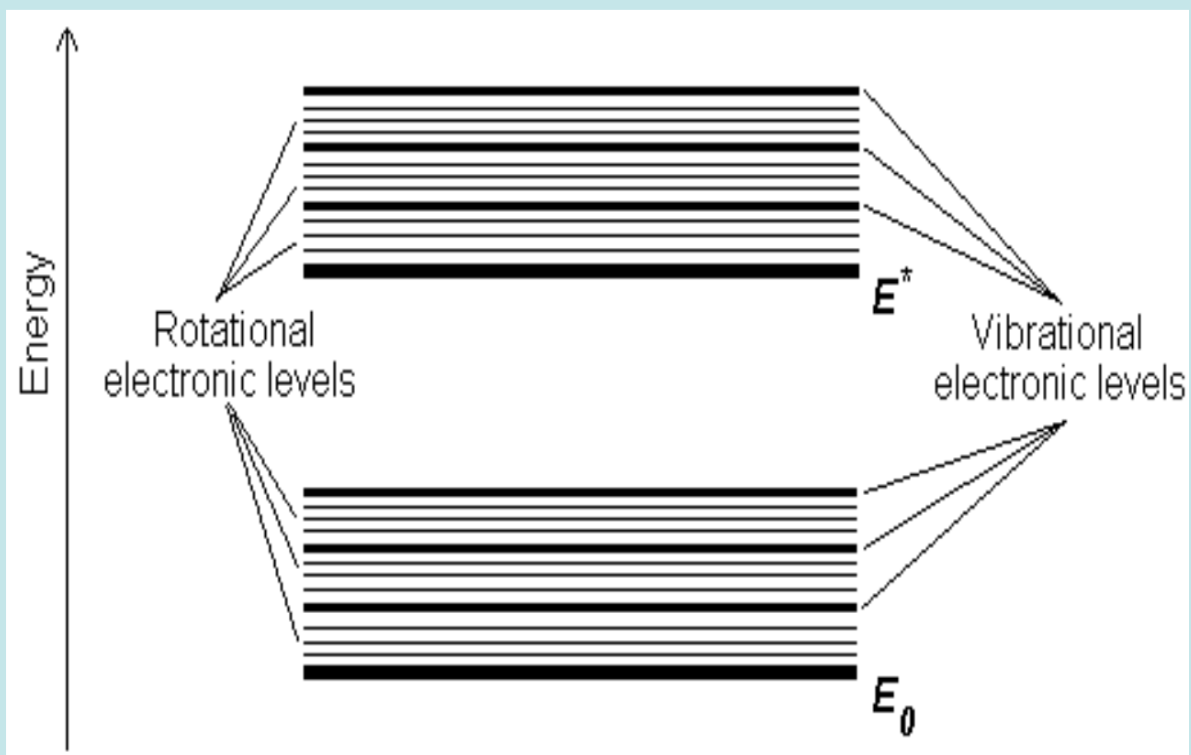
# Energie des molécules

---

L'énergie totale moléculaire est la somme des différentes énergies. Seule l'énergie de translation n'est pas quantifiée

$$E_T = E_{\text{elect}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

# Energie des molécules



$E_1$  = 1er niveau  
électronique excité  
( $S_1$ )

$E_0$  = niveau électronique  
fondamental ( $S_0$ ),

**L'existence de niveaux d'énergie définis = base de la spectroscopie d'absorption (UV -Visible, IR ) et de la spectroscopie d'émission**

- 
- Chaque méthode spectrale implique une excitation par une radiation provoquant certaines transformations réversibles dans les atomes et les molécules

# Atomes

---

- Spectroscopie d'émission atomique
- Spectroscopie d'absorption atomique

Ces 2 méthodes impliquent une excitation **électronique**



# Molécules

- Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible : excitation électronique accompagnée de modifications vibrationnelles et rotationnelles
- Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge : excitations vibrationnelles et rotationnelles

---

# 3

# Instrumentation en spectroscopie

# Dispositif d'analyse spectrale

---

- Source de rayonnement
- Séparateur de radiations
- Récepteur

# Source d'excitation

- ~~Source idéale~~ : fournit un rayonnement **uniforme** sur une grande partie du **spectre** et avec une **puissance** constante
- **UV** : lampe à hydrogène avec enceinte de quartz
- **Visible et proche infra rouge** : lampes à filament de tungstène entre 2600 °K et 3000°K

# Source d'excitation

---

- **IR** : soit le globalar (carbure de silicium), soit la lampe de Nernst dont le filament est un mélange d'oxydes de zirconium et d'yttrium.

# Filtres

- Ne laissent passer du rayonnement que certaines longueurs d'onde qui forment la bande passante
- Caractérisés par la longueur d'onde du maximum de transmission ( $I/I_0$ ) et la largeur de bande passante (largeur du pic à mi hauteur)

# Filtres

- ~~Substances colorées ou filtres~~ interférentiels ( 2 pellicules minces séparées par une pellicule de diélectrique transparent)
- Caractéristiques : largeur de bande =  $5\mu\text{m}$ , pourcentage de transmission = 70%

# Monochromateurs

- Permettent d'obtenir un faisceau de radiation de grande pureté spectrale dont la longueur peut être changée à volonté
- 2 catégories : les prismes et les réseaux



# Monochromateurs

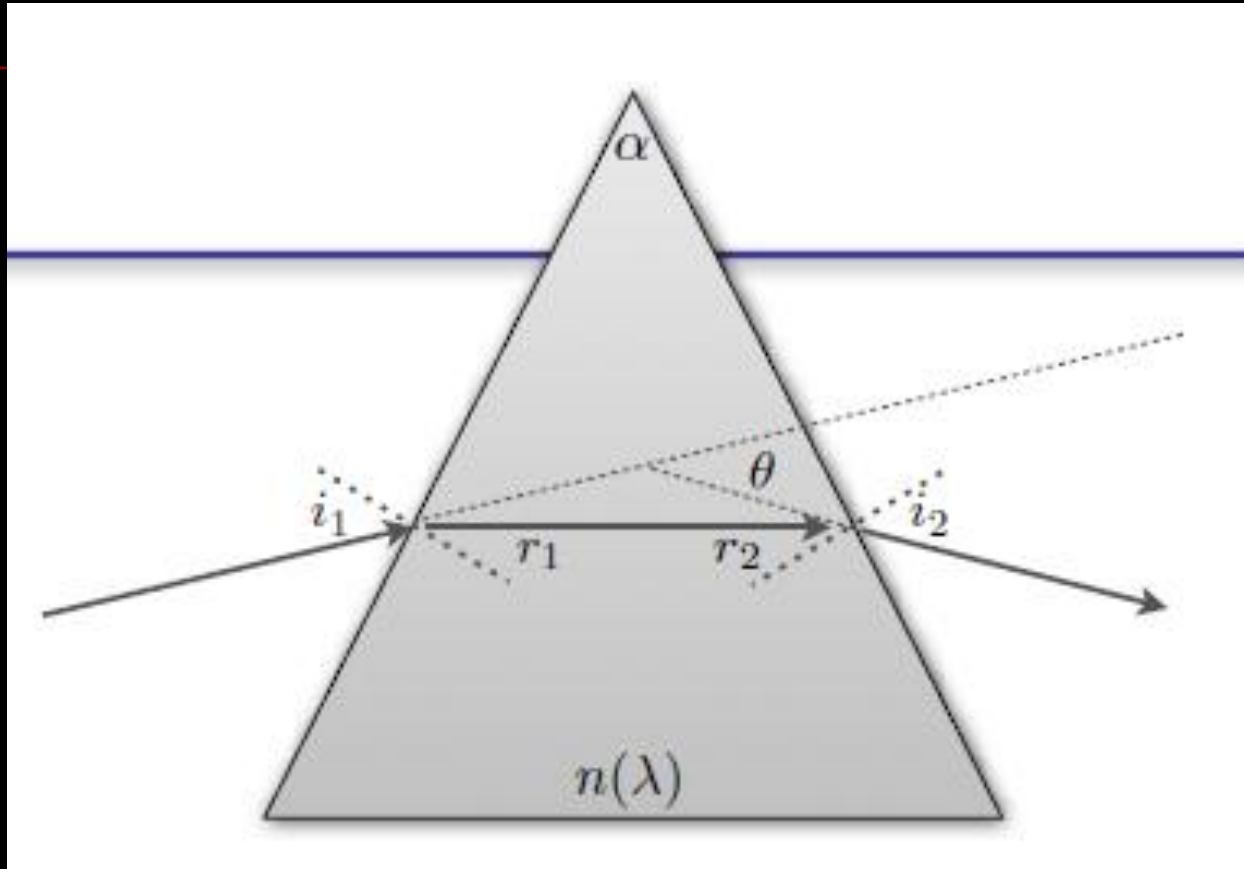
Pouvoir de résolution :

$$R = \frac{\lambda_{\text{moyen}}}{d\lambda} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2|\lambda_1 - \lambda_2|}$$

$d\lambda$  = différence des longueurs d'onde les plus proches

R ↑ Performance ↑

# Les prismes



# Les prismes

## Paramètres :

---

- Angle au sommet :  $\alpha$
- Indice  $n$
- Déviation  $\theta$
- Longueur de la base du prisme :  $e$

# Les prismes

$$n = \frac{\sin \frac{\alpha + \theta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad R = e \frac{dn}{d\lambda}$$

Pour un prisme de taille respectable :  $e = 10\text{cm}$

$$R = 10^4$$

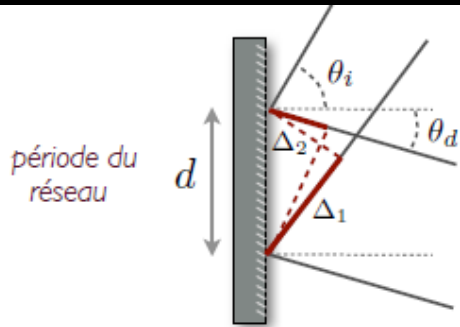
# Les réseaux

---

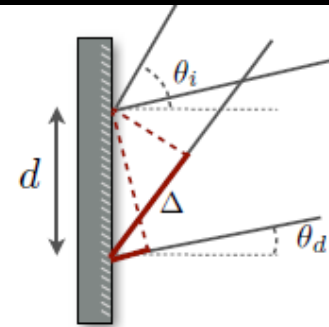
2 catégories :

- Réseaux par transmission
- Réseaux par réflexion

# Les réseaux



$$\Delta = d(\sin \theta_i - \sin \theta_d)$$



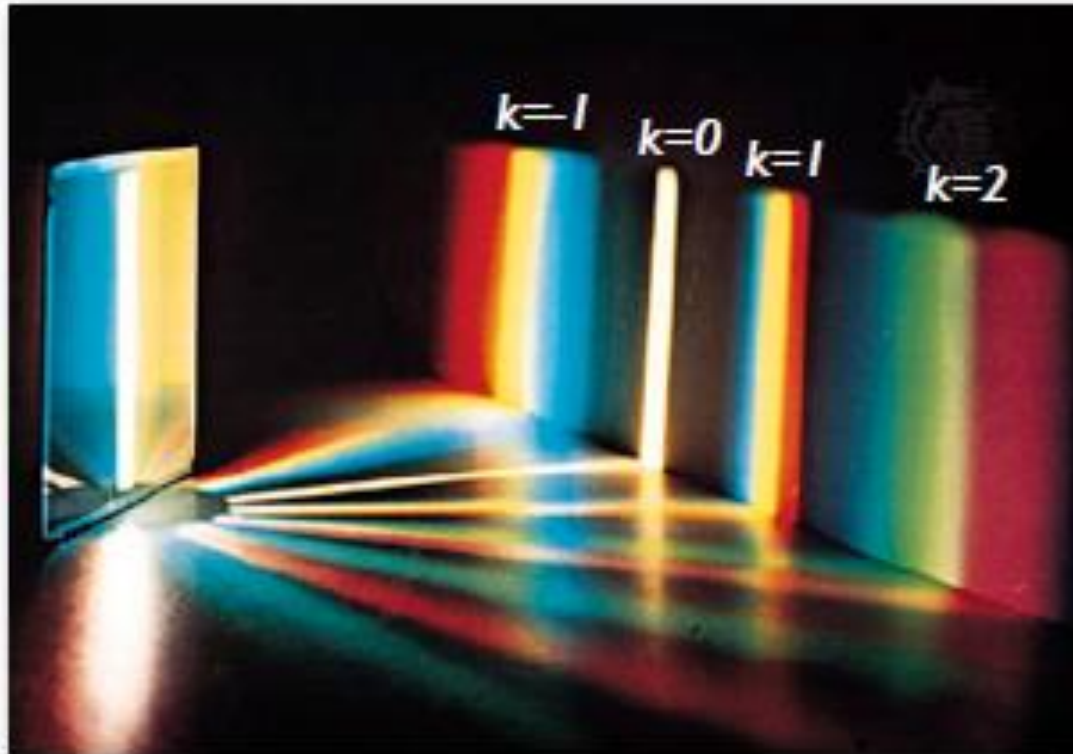
$$\Delta = d(\sin \theta_i + \sin \theta_d)$$

(équivalent, à l'autre équation si on admet les angles négatifs)

$$k\lambda = d(\sin \theta_i + \sin \theta_d)$$

(k est un entier positif ou négatif, il représente l'ordre de diffraction)

# Les réseaux



# Les réseaux

Paramètres :

$N$  = nombre total de fentes

$L$  = longueur totale du réseau

$e$  = pas du réseau

$k$  = ordre du spectre

Pouvoir de résolution  $R = k N$



# Les réseaux

---

Inconvénients :

- chevauchement des spectres
- Intensité des raies diminue

---

# 4

# Spectrométrie dans l'ultraviolet et le visible

# Généralités

- Un corps apparaît coloré lorsqu'il absorbe, plus ou moins certaines des radiations du **spectre visible** (380 à 780 nm)
- Chaque couleur du spectre visible correspond à un petit domaine de longueurs d'onde.
- Couleur bleue : radiations entre **445 et 490nm**

# Généralités

- La couleur observée résulte de la **superposition** des radiations **non** absorbées.
- Les couleurs absorbée et observée sont **complémentaires**
- Si un corps absorbe plus d'une couleur, il apparaît terne, car sa couleur devient un **mélange** de couleurs complémentaires

# Lois de l'absorptiométrie

---

## ■ Loi de Lambert

$$I = I_0 e^{-\mu L}$$

$\mu$  : Coefficient d'absorption

## ■ Loi de Beer

$$\mu = a C$$

# Lois de l'absorptiométrie

---

- Loi de Beer – Lambert

$$I = I_0 e^{-aCL}$$

# Définitions

## ■ Transmission T et densité optique D

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad D = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

$$I = I_0 10^{-kCL} \qquad D = kCL$$

$$k = a \log_{10} e$$

# Unités du coefficient k

## ■ Dimension

---

$$[k] = [CL]^{-1}$$

$$C = \text{g/litre} \quad L = \text{cm}$$

$k_{\lambda}$  = Coefficient d'extinction spécifique



# Unités du coefficient k

---

$$C = \text{g}/100 \text{ ml} \quad L = \text{cm}$$

$$k = E_{1\%, 1\text{cm}}$$

$$C = \text{moles/litre} \quad L = \text{cm}$$

$$k = \varepsilon = \text{coefficient d'extinction molaire}$$

# Remarque

---

Le coefficient d'extinction molaire dépend :

- de la température
- de la nature de la substance
- du solvant
- de la longueur d'onde

# Substance incolore

Lorsque le coefficient d'extinction reste nul : on dit que la substance est **incolore** quelle que soit la longueur d'onde utilisée dans l'intervalle des radiations **visibles**

# Additivité de la loi de Beer-Lambert

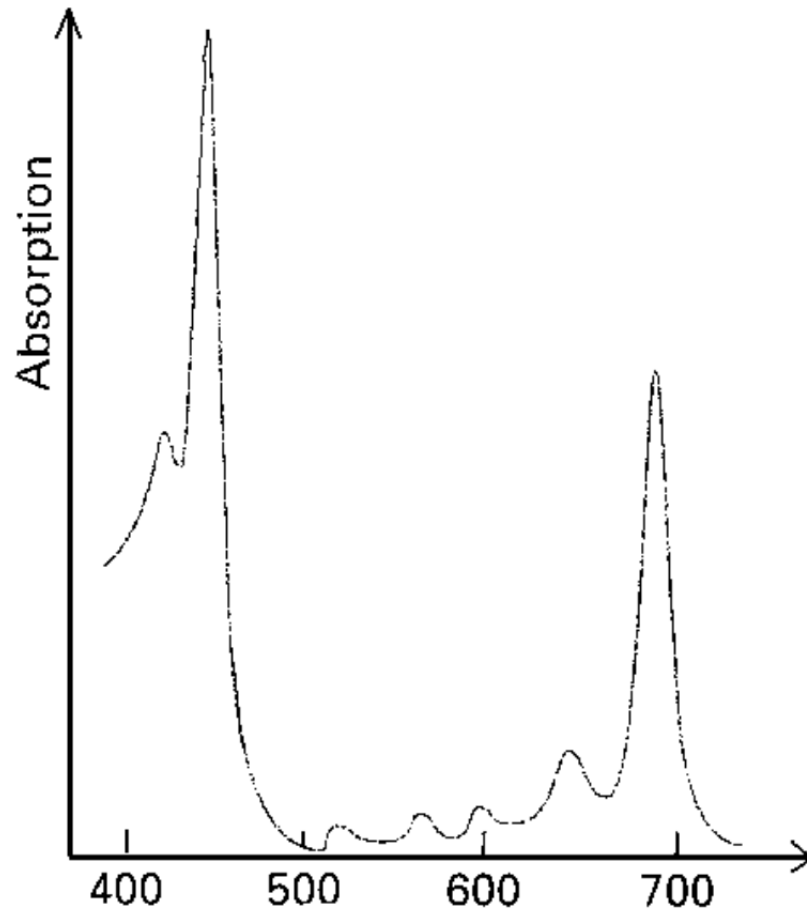
---

Mélange de substances aux concentrations  $C_1, C_2, C_3$

$$DO = DO_1 + DO_2 + DO_3 =$$

$$\epsilon_{1\lambda} + \epsilon_{2\lambda} + \epsilon_{3\lambda}$$

# Variation du coefficient d'absorption



# Validité de la loi de Beer-Lambert

- Lumière monochromatique
- Faible concentration
- Substances non fluorescentes
- Milieu non trouble
- Aucune réaction chimique ne doit se produire

# Techniques utilisées

- Examen visuel :
  - Comparaison à des étalons
  - Méthode par dilution
- Examen au spectrophotomètre

# Principe types d'appareils

- A déviation
- A compensation
  - à simple faisceau
  - à double faisceau



# Principe des dosages

- Méthode directe : mesure de DO ( on connaît  $\epsilon_\lambda$  ou  $k$ )
- Méthode indirecte ( avec une solution étalon)