

Introduction

Les spectroscopies sont des méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'absorption quantifiée d'un rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) par une substance (interaction entre le rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) et la matière).

La matière peut être des atomes, des molécules, des ions atomiques ou moléculaires ou des solides. L'interaction du rayonnement avec la matière peut provoquer une redirection du rayonnement et/ou des transitions entre les niveaux d'énergie des atomes ou des molécules.

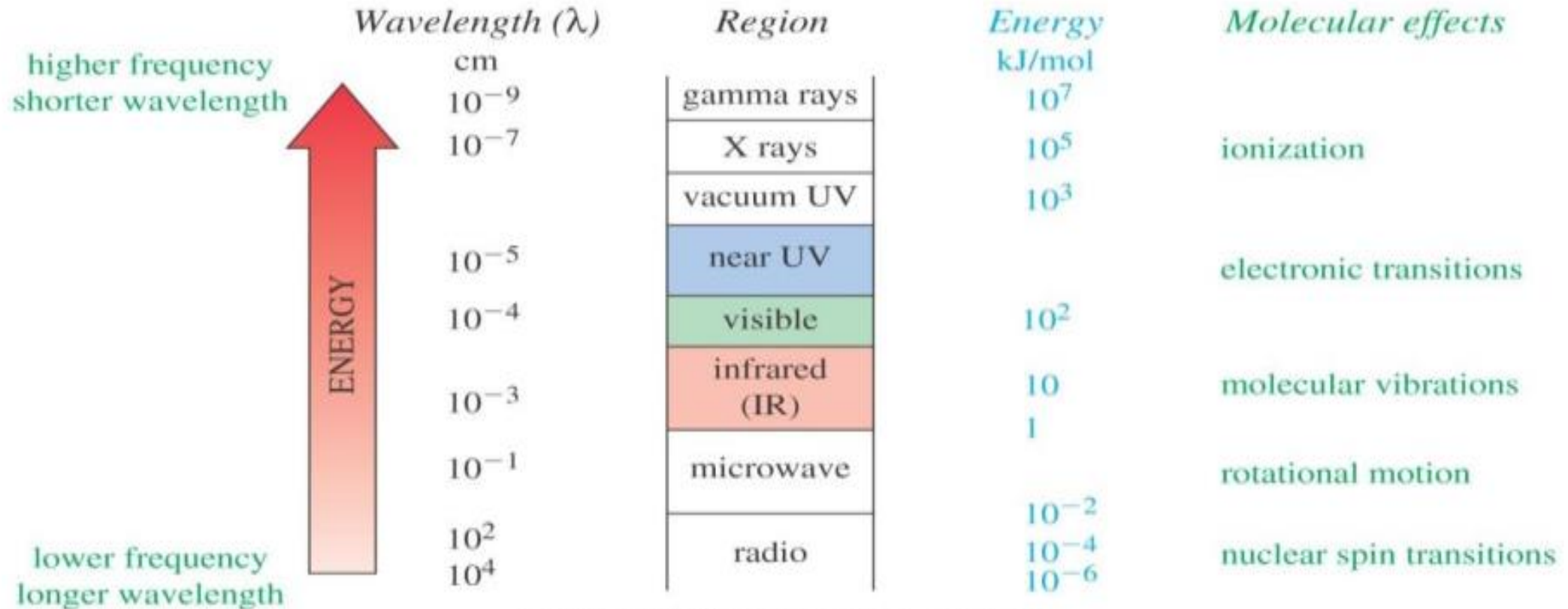
Il existe différents types de spectroscopie, notamment :

- ✓ Spectroscopie électronique : atomique (émission et absorption); Moléculaire (UV-Visible)
- ✓ Spectroscopie infrarouge
- ✓ Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
- ✓ Spectrométrie de masse
- ✓ Spectroscopie de fluorescence et de phosphorescence

I-Rayonnements électromagnétiques

La lumière visible à l'œil humain (et ses couleurs) est un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 800 nm. Mais ce n'est pas la seule onde électromagnétique qui existe dans la nature. On utilise en effet souvent les micro-ondes dans les fours, les ondes radio pour capter des chaînes radio, on sent la chaleur du soleil sur la peau via les infra-rouges, ces mêmes infra-rouges permettant à certaines télécommandes de changer de chaîne sur un téléviseur, on protège notre peau des ultra-violets du soleil à la plage ou encore on va chez le médecin se faire faire des radios de notre corps grâce aux rayons X ou encore se soigner d'un cancer grâce aux rayons gamma.

Tous ces rayonnements font partie du spectre électromagnétique, Fig. 1.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

figure -1.spectre électromagnétique

I-1- Caractéristique des ondes électromagnétiques (OEM):

Propagation d'une variation d'un champ électrique E , associée à une variation d'un champ magnétique B , les deux vecteurs sont perpendiculaire l'un sur l'autre et varie d'une façon sinusoïdale et forment un trièdre directe ,Fig.2. La vitesse de propagation dans le vide est la vitesse de la lumière c .

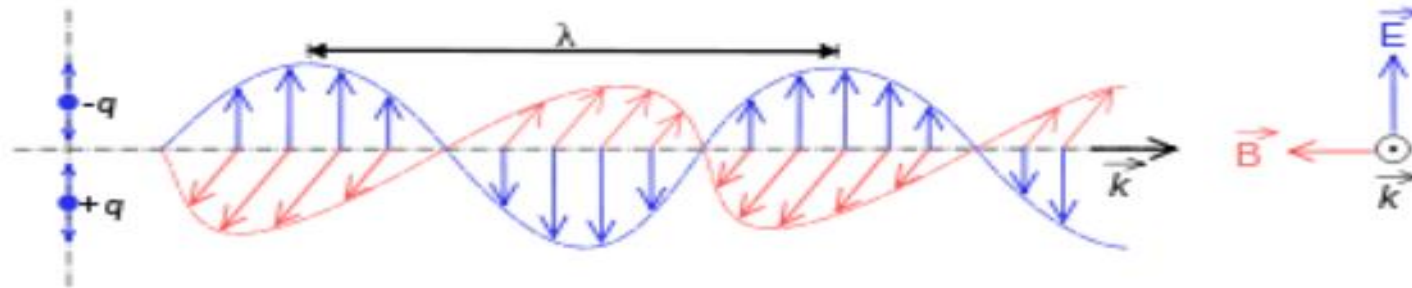


Figure-2 onde électromagnétique

Ou

$$E_y = E_0 \sin(2\pi\nu t - kx)$$
$$B_z = B_0 \sin(2\pi\nu t - kx)$$

L'existence de cette onde ne peut pas expliquer toutes les propriétés optique et il est nécessaire de considérer la radiation comme une série discontinue de " paquets" ou de "quantum" d'énergie ou photons , c'est le caractère quantique de la lumière.

I-2- Notion quantitatives

I-2-1- La fréquence ν : est le nombre de fois qu'un phénomène périodique se reproduit par unité de mesure du temps. Son unité dans le Système international d'unités est le hertz (Hz) ou cycle/sec.(sec-1) la fréquence est l'inverse de la période : $\nu = 1/T$

I-2-2-La longueur d'onde λ : représente la distance parcourue par l'onde pendant une période d'oscillation. Dans le domaine lumineux ,cette distance est petite et est exprimée en nanomètre (nm)=10-9m , en angström ($\text{Å}^\circ = 10^{-10}\text{m}$).

I-2-3- Le nombre d'onde $\bar{\nu}$: nombre de longueur d'ondes dans l'unité de longueur, ce nombre est appelé nombre d'onde ν , généralement le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = 1/\text{cm} = \text{cm}^{-1}$$

I-2-4-Energie d'un Photon E_{Photon} : Energie d'un photon est directement proportionnelle à la fréquence . cette énergie est égale à la différence entre les niveaux de l'énergie quantique ΔE ,

$$E_{\text{Photon}} = \Delta E = h \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{J.s} = 6.6256 \times 10^{-27} \text{erg.s}; c \approx 3 \times 10^8 \text{m/s}$$

I-2-5-Ordres de grandeur de l'énergie d'un photon: en utilisant une unité plus adaptée : l'électronvolt (eV)

$$1 \text{ eV} \approx 1,60 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Ordres de grandeur de l'énergie de différentes zones du rayonnement électromagnétique

Nom	Longueur d'onde	Fréquence	Énergie du photon	Interaction avec la matière
Rayons Gamma	< 10 pm	$> 3,0 \times 10^{19}$ Hz	> 124 keV	Transitions dans le noyau atomique
Rayons X	10 pm – 10 nm	$3,0 \times 10^{16}$ Hz – $3,0 \times 10^{19}$ Hz	124 eV – 124 keV	Transitions des électrons internes de l'atome
Rayons Ultraviolets	10 nm – 390 nm	$7,7 \times 10^{14}$ Hz – $3,0 \times 10^{16}$ Hz	3,2 eV – 124 eV	Transitions des électrons de valence de l'atome
Visible	390 nm – 780 nm	$3,8 \times 10^{14}$ Hz – $7,7 \times 10^{14}$ Hz	1,6 eV – 3,2 eV	Transitions des électrons de valence de l'atome
Rayons Infrarouges	780 nm – 1 mm	$3,0 \times 10^{11}$ Hz – $3,8 \times 10^{14}$ Hz	1,24 meV – 1,6 eV	Vibrations moléculaires, Oscillations de particules
Micro-ondes	1 mm – 30 cm	$1,0 \times 10^9$ Hz – $3,0 \times 10^{11}$ Hz	4,1 μ eV – 1,24 meV	Vibrations moléculaires, Oscillations électroniques
Ondes radio	> 30 cm	$< 1,0 \times 10^9$ Hz	< 4,1 μ eV	Oscillations d'électrons d'un circuit électrique

II – Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique et qui permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert).

Le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les ***électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires.***

Ces interactions sont utilisées notamment dans la
spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
spectrométrie d'émission atomique (SEA)
spectrométrie moléculaire (UV-vis).

II-1- SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION ATOMIQUE

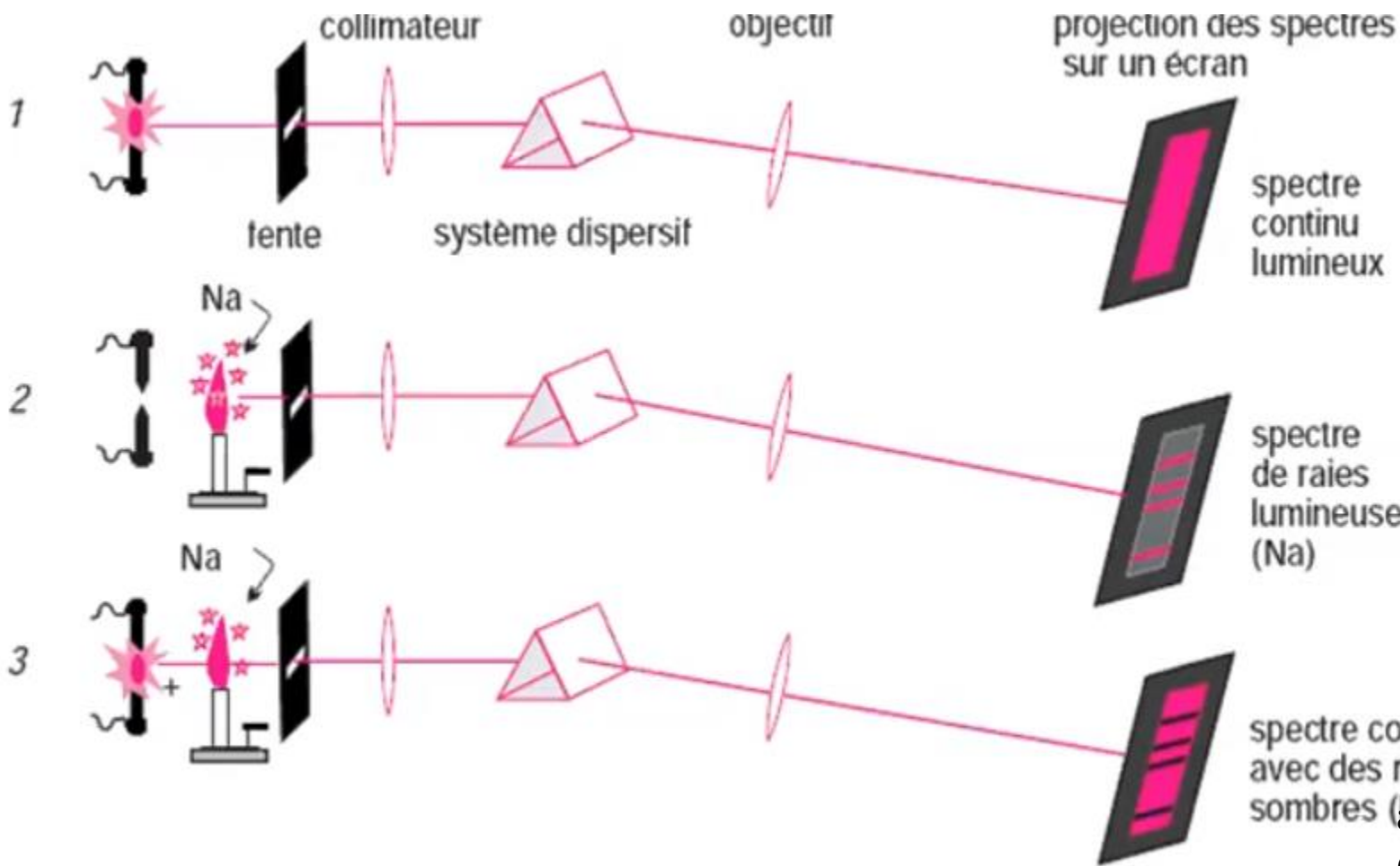
La spectroscopie d'absorption/émission atomique est une technique repose sur les absorptions de lumière par un élément atomisé (l'atome libre). impliquent les changements d'états énergétiques de l'électron pour doser essentiellement les métaux en solution.

Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier dans son état fondamental absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base, libérant ainsi une énergie lumineuse.

II-1- 1-Origine des transition

Expérience de Kirchhoff et Bunsen

les expérience de Kirchhoff et Bunsen(1859-1860) illustrent les principes de l'absorption et de l'émission fig



Source de lumière d'un arc électrique dont le rayonnement est dispersé avec un prisme
On obtient un spectre continu

Emission de flamme

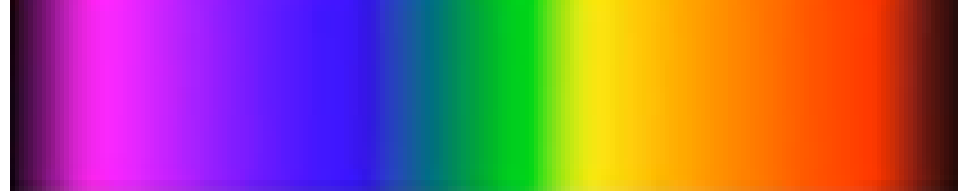
Substitution de la source précédente par un bec Bunsen dans lequel on projette un sel de sodium.

Absorption atomique

arc électrique puis flamme du bec Bunsen.
On obtient un spectre comportant des raies sombres sur un fond noir

II-1- 2-types de spectres

Spectre continue



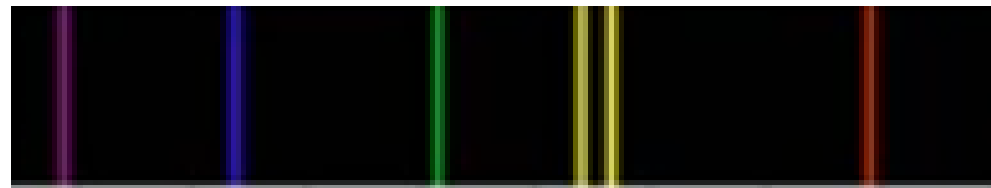
pas d'absorption!

Spectre d'absorption



Lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair (Spectre d'absorption).

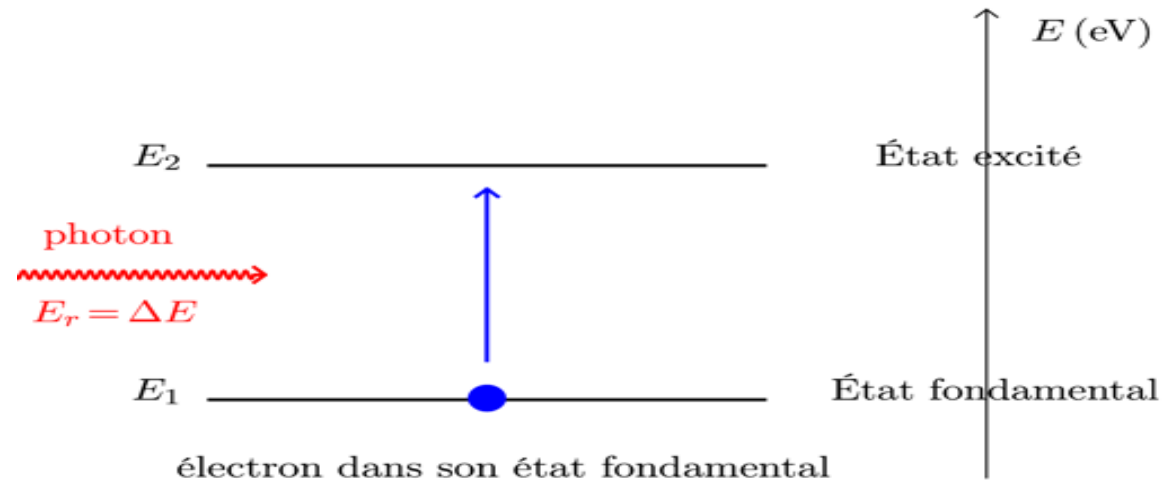
Spectre d'émission



Lorsque les e excités, reviennent à leur état fondamental, un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités. Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noir (Spectre d'émission)

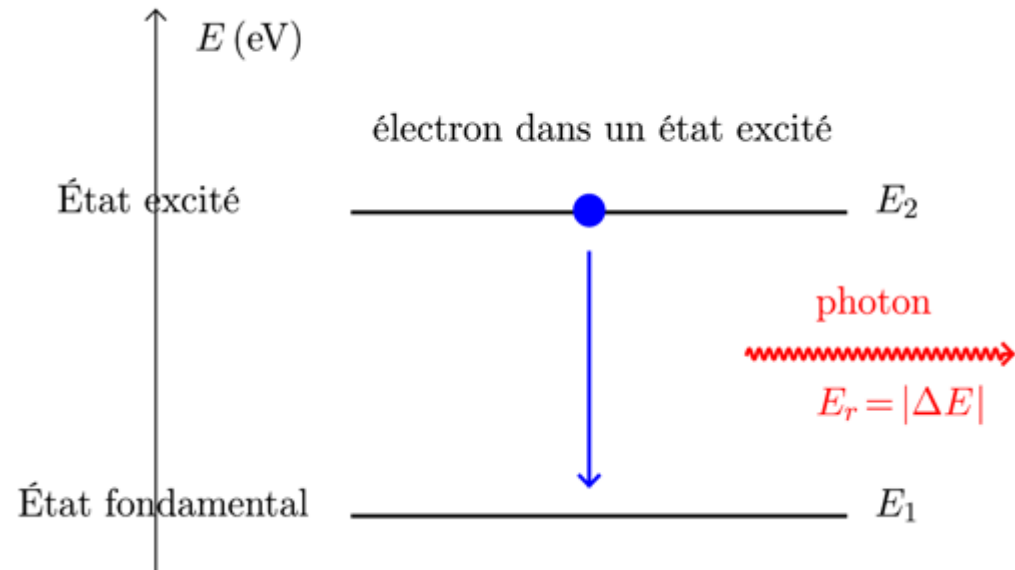
II-1- 3-Échanges d'énergie entre un atome et son environnement

L'énergie nécessaire au « saut » de l'électron d'un niveau d'énergie vers un autre doit être exactement égale à la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie concernés. Cette énergie est communiquée à l'atome par un photon qui est alors absorbé.



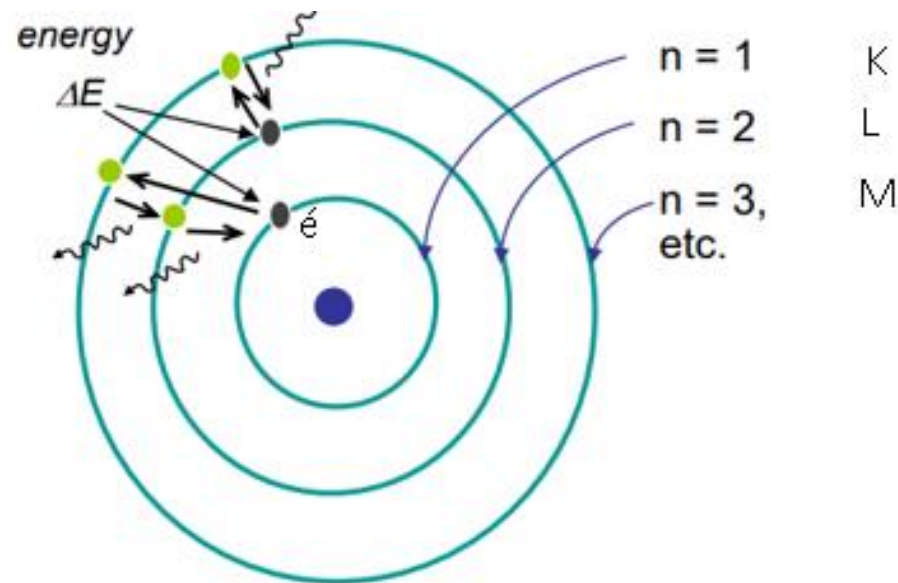
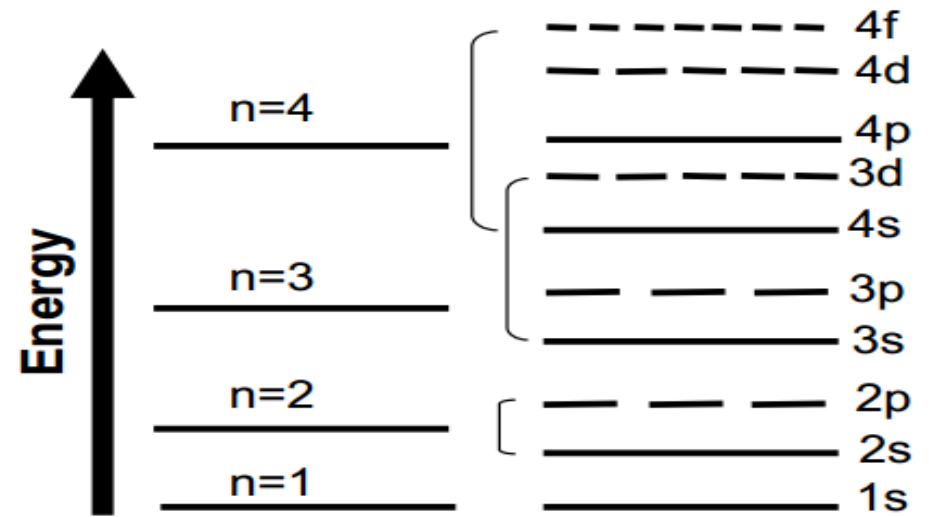
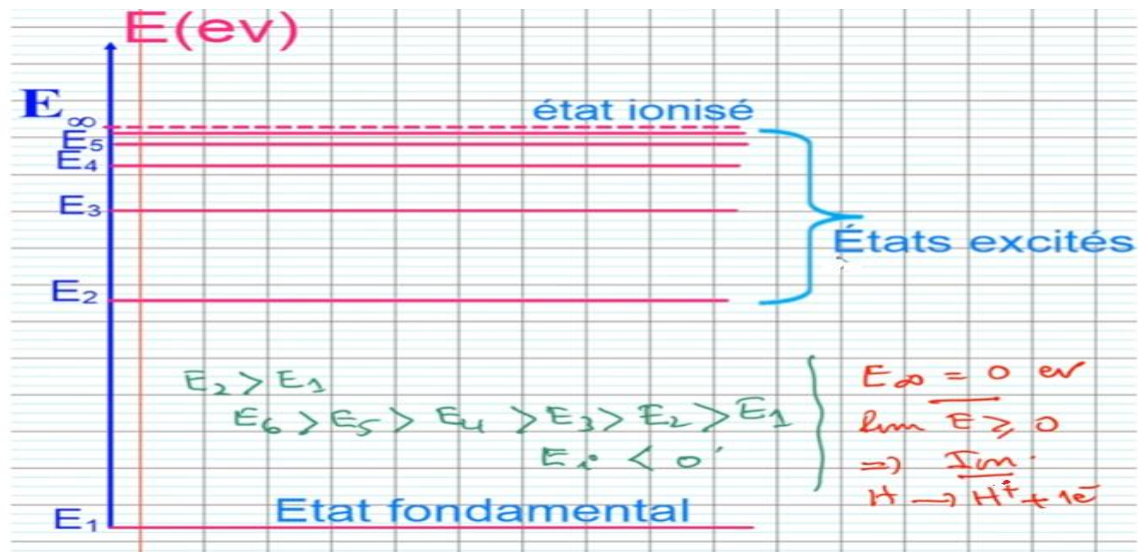
Absorption d'un photon : excitation

Un atome finit toujours par restituer l'énergie reçue au milieu extérieur. Lorsqu'un électron « saute » vers un niveau d'énergie inférieure, un photon, possédant une énergie égale à la différence d'énergie entre ces niveaux, est émise par l'atome.



Émission d'un photon : désexcitation

II-1- 4- Diagramme d'énergie d'un atome



n : Nombre quantique principal $\in \mathbb{N}$

$n=1$ état fundamental

$n=2$ 1^{er} état excité

$n=3$ 2^{er} état excité

$n=4$ 3^{er} état excité

$n \rightarrow \infty$ état d'ionisation

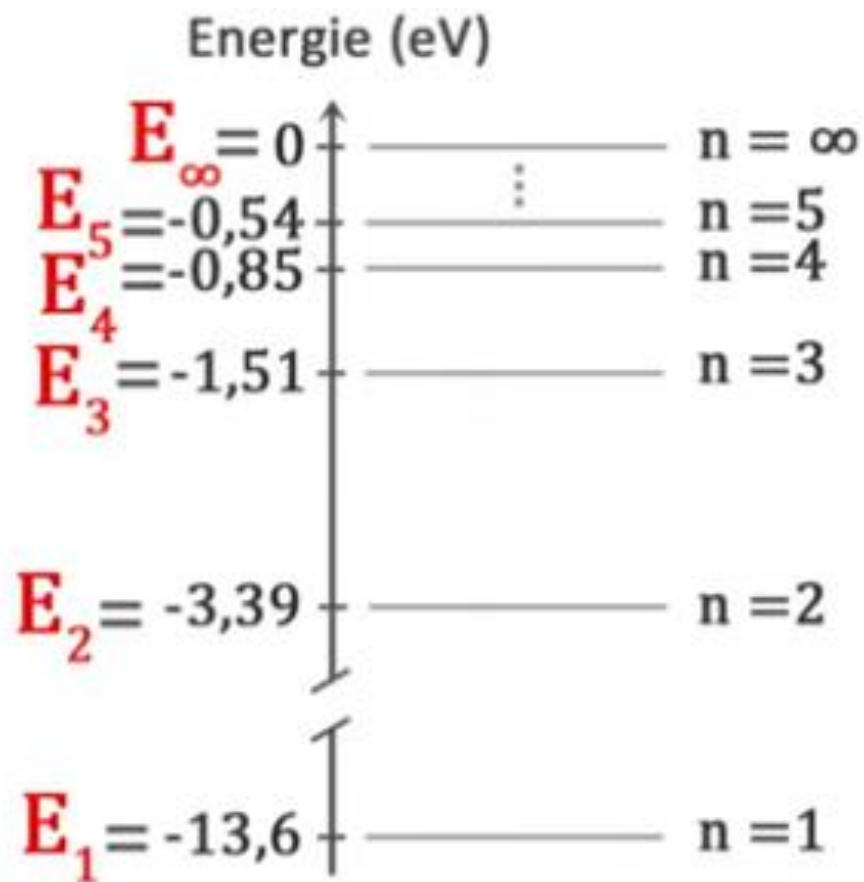


Diagramme de niveaux d'énergie de l'hydrogène

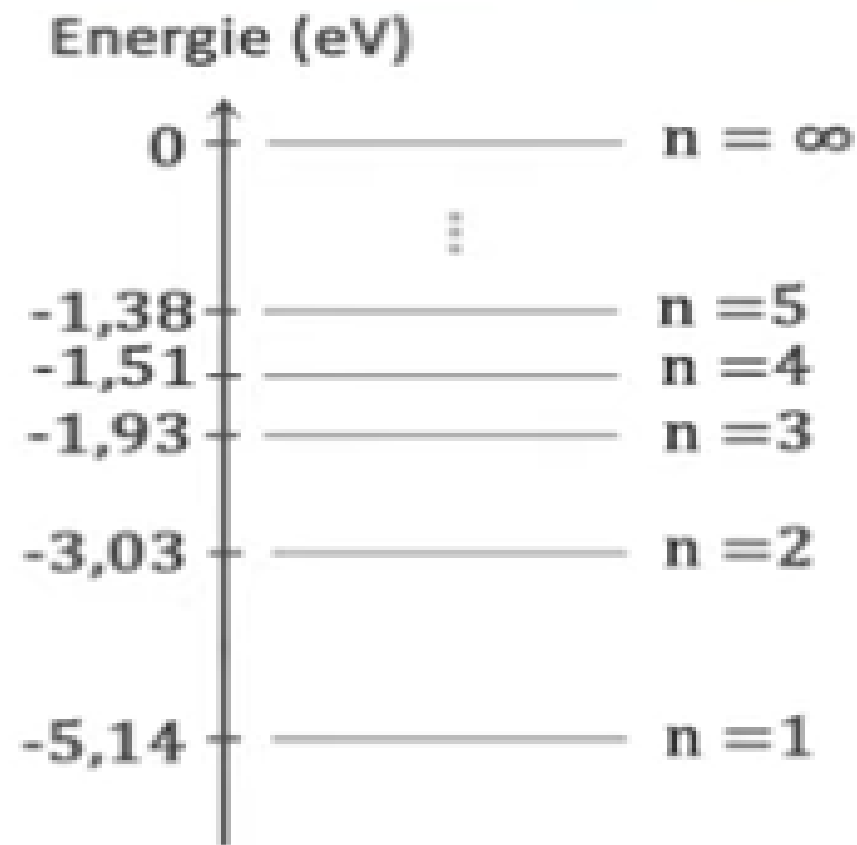


Diagramme de niveaux d'énergie du sodium

Diagrammes de niveaux d'énergie simplifiés

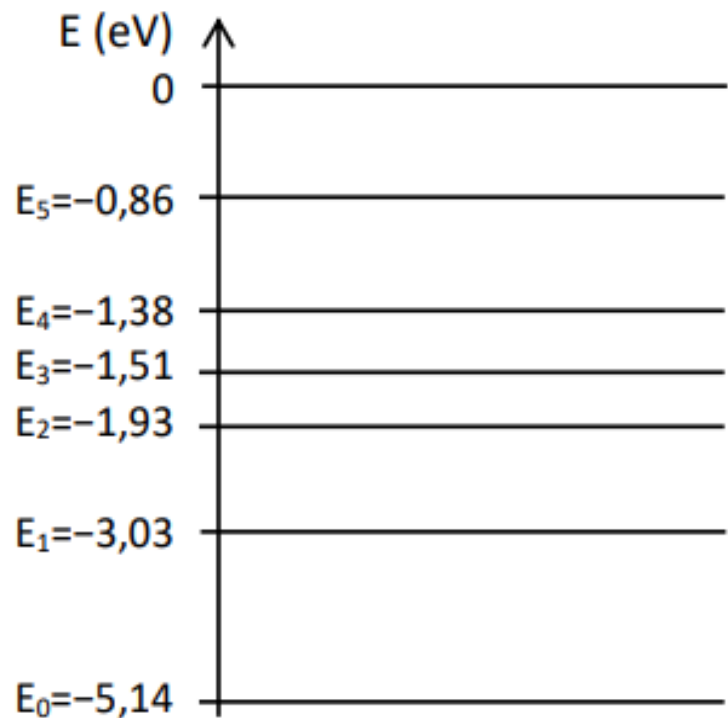


Diagramme de niveaux d'énergie du sodium

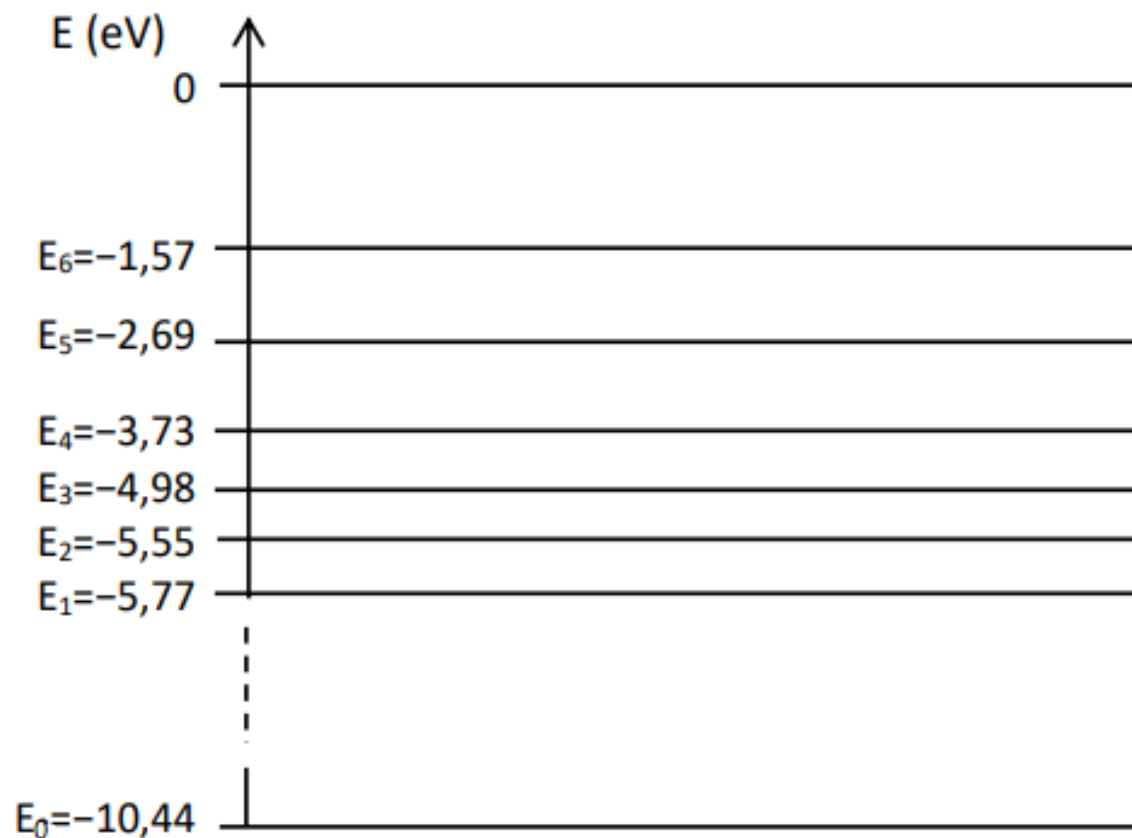


Diagramme des niveaux d'énergie du mercure

Lors du passage d'un état d'énergie $E_{initial}$ à un état d'énergie inférieure E_{final} , l'atome se désexcite en libérant un quantum d'énergie sous forme d'un photon d'énergie $|\Delta E| = E_{initial} - E_{final}$

La longueur d'onde λ (en m) du photon est telle que $|\Delta E| = \frac{h.c}{\lambda}$

Electronvolt : $1\text{eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

II-1- 5- Quantité d'E absorbé ou émise

$$E_n = -13.6 \frac{z^2}{n^2}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{n_i \rightarrow n_f} &= |E_f - E_i| = h\nu \\ &= -13.6 \frac{z^2}{n_f^2} + 13.6 \frac{z^2}{n_i^2} \\ &= -13.6 z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \end{aligned}$$

absorption $\Rightarrow \Delta E > 0$

emission $\Rightarrow \Delta E < 0$

$$\Delta E_{n_i \rightarrow n_f} = E_f - E_i = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad ;$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left| \frac{-13.6 z^2}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \right|$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

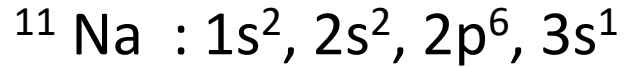
$$\text{Avec : } R_H = \frac{13.6}{hc} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Nombres quantiques de l'électron dans le modèle de Hund-Mulliken

Nom	Symbole	Analogie classique	Intervalle de valeurs
Nombre quantique principal	n	Niveau d'énergie de l'électron dans l'atome	1, 2, 3, 4, etc.
Nombre quantique azimutal	ℓ	Moment angulaire orbital de l'électron	0, 1, 2, ... $n - 1$
Nombre quantique magnétique	m_ℓ	Projection du moment angulaire orbital sur un axe	$-\ell, \dots, 0, \dots, \ell$
Nombre quantique magnétique de spin	m_s	Projection du moment angulaire intrinsèque (spin) de l'électron	$-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$

II-1- 6- Structure fine des spectre d'absorption et d'émission atomique

Prenant le de l'atome de sodium Na sa configuration électronique est :



Le moment angulaire total d'un électron est défini par les nombres quantique m et j où

$$j = l + s$$
$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad j = l - \frac{1}{2}$$

Intéressant nous que de la transition importante de point de vue analytique , $3s^1$ $3p^1$ où les sous couche $3s$ et $3p$ ont des niveaux d'énergies différents .

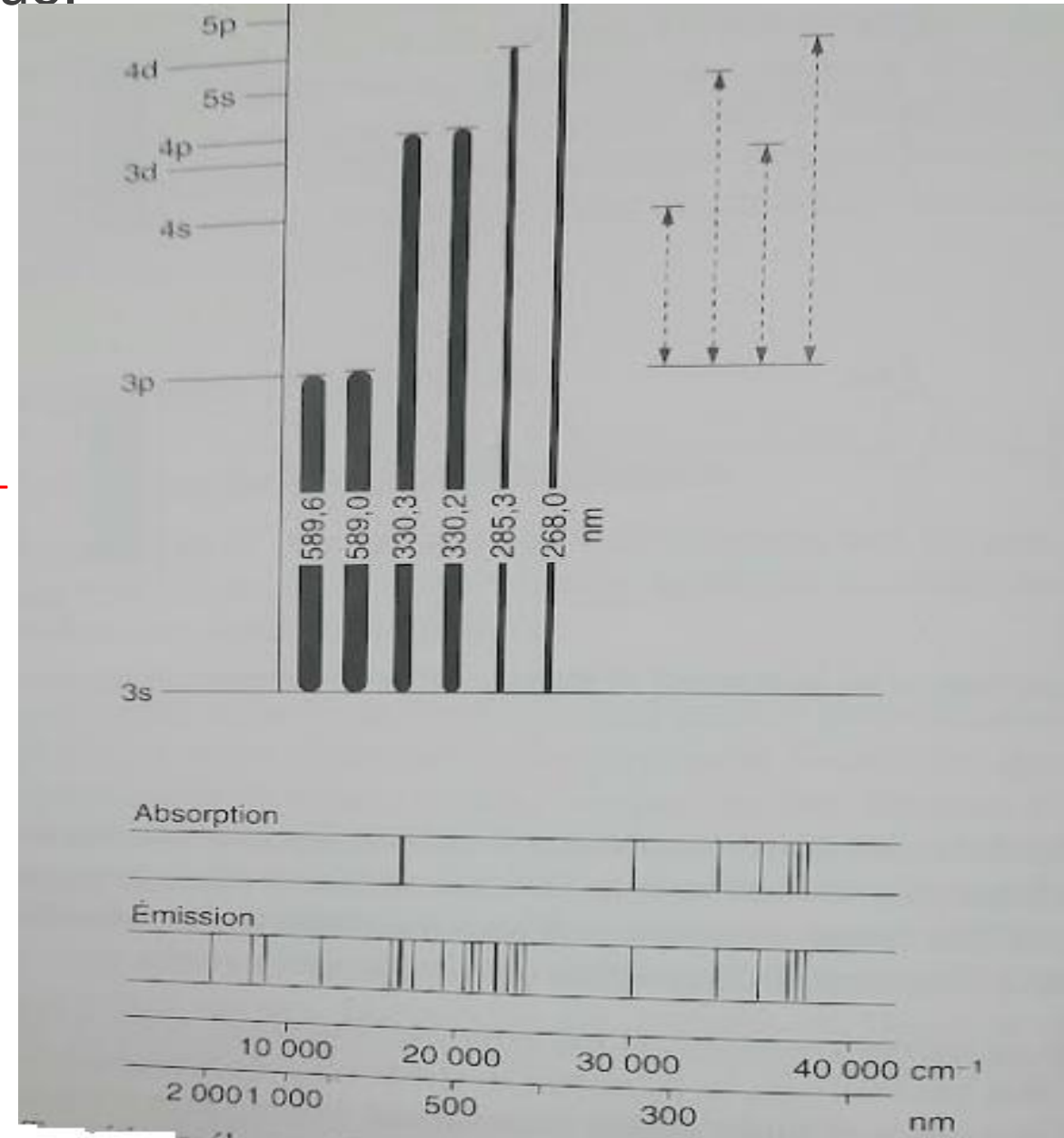
Nous ne considérons que l' électron se trouvant en $3s^1$ dans l'état fondamental . Dans celui-ci $l = 0$ (électron s) et $s = \frac{1}{2}$ (électron célibataire) d'où $j = \frac{1}{2}$. Dans l'état excité

$3p$; $l = 1$ d'où $j = \frac{3}{2}$ et $j = \frac{1}{2}$

Il ya donc deux transitions ^possible appelées D1 et D2 à 589.6 nm et 589.0 nm.

les niveaux d'énergie de l'atome de Sodium et les transitions possibles pour les électrons dans son cortège électronique.

<https://dlatreyte.github.io/terminales-pc/chap-18/1-atome-sodium/#documents>

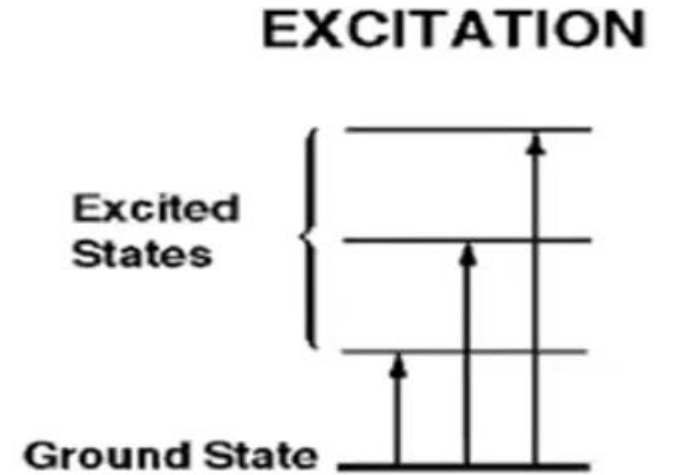


II-1- 7- Absorption atomique

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome isolé acquiert de l'énergie de photons d'un faisceau lumineux a une longueur d'onde λ de la lumière correspondre à une des valeurs discrètes propres à chaque élément chimique.

Remarque :

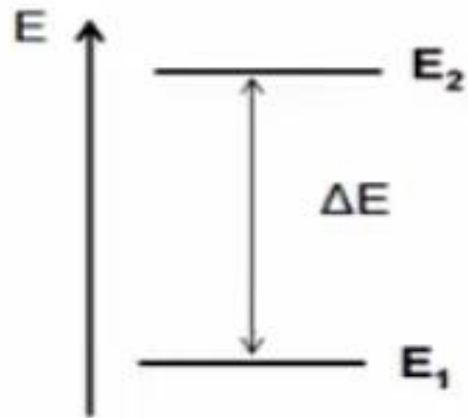
- ✓ Les transition électronique implique uniquement les niveaux périphériques des atomes! Energies mises en jeu quelques eV .
- ✓ Passage d'un électron d'une sous couche non remplie à une sous Couche inoccupée d'énergie superieur!



II-1- 8- Loi de distribution de Maxwell-Boltzman

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann.

L'équilibre de répartition de Boltzmann (R) permet de connaître la répartition des noyaux occupant les niveaux énergétiques E_1 et E_2 avec $E_2 > E_1$:



$$R = \frac{N_2}{N_1} = g \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

N_1, N_2 = nombre d'atomes occupant les niveaux énergétiques E_1 et E_2
 ΔE = différence énergétique entre les orbitales, soit $E_2 - E_1$
 g = nombre entier dépendant des nombres quantiques de l'élément
 k = constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$)
 T = température absolue en Kelvin ($273 \text{ K} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$)

Si l'énergie est exprimée en électron-volt, l'équation devient :

$$R = \frac{N_2}{N_1} = g \cdot e^{-11.600 \frac{\Delta E}{T}}$$