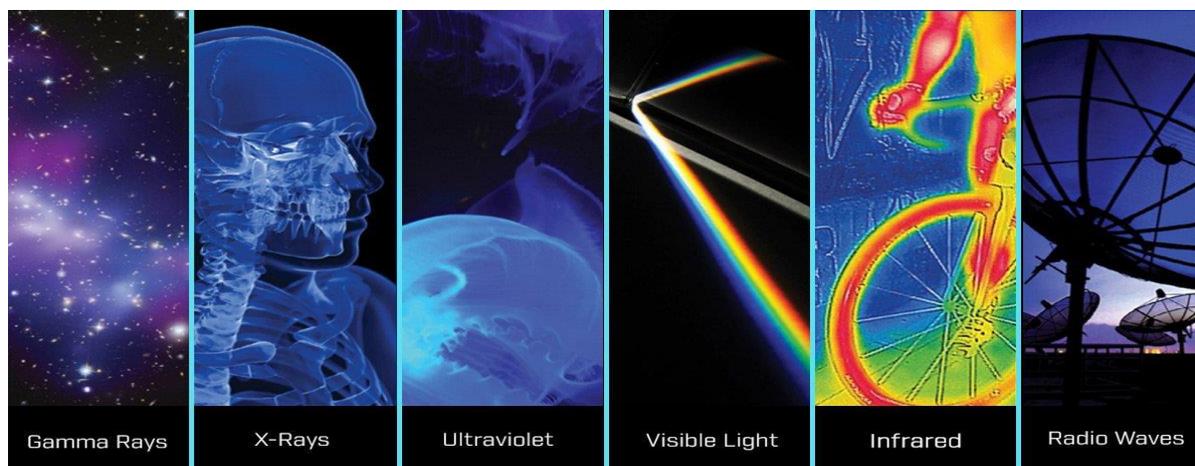


Matière : T P Chimie Analytique Environnement

Révision générale



La lumière du soleil se compose de différentes longueurs d'ondes.

C'est le spectre électromagnétique

UV/Visible: La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique (s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués :

- les solutions d'ions de métaux de transition (ou plus exactement de leurs complexes) sont fréquemment colorés (c'est-à-dire absorbent la lumière visible) car les électrons des ions métalliques peuvent être excités d'un niveau électronique à un autre. La couleur des solutions d'ions métalliques est fortement affectée par la présence d'autres espèces, comme certains anions ou ligands et par le degré d'oxydation du cation métallique. Ainsi, la couleur d'une solution diluée de sulfate de cuivre est d'un bleu très clair ; l'ajout d'ammoniac intensifie la couleur et modifie la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) ;
- les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent aussi dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique. Les solvants utilisés pour leur analyse sont par exemple l'eau pour les composés qui y sont solubles, ou l'éthanol pour les composés organiques hydrophobes (les solvants organiques peuvent avoir une absorption UV significative : tous les solvants ne sont donc pas pertinents pour une spectroscopie UV. L'éthanol absorbe peu à la plupart des longueurs d'onde). La polarité du solvant ou l'acidité du milieu peuvent affecter le spectre d'absorption d'un composé organique. La tyrosine, par exemple, voit son maximum d'absorption et son coefficient d'extinction molaire croître lorsque le pH passe de 6 à 13 ou lorsque la polarité du solvant diminue ;
- les complexes à transfert de charge donnent aussi des solutions colorées, mais ces couleurs sont parfois trop intenses pour être utilisées pour des mesures quantitatives, à moins de diluer les solutions.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu.

Un spectrophotomètre UV-visible peut être utilisé comme détecteur pour une HPLC. La présence d'un analyte donne une réponse que l'on peut supposer proportionnelle à la concentration. Pour des résultats précis, la réponse de l'instrument à l'analyte dans la solution inconnue doit être comparée à un étalon : c'est assez similaire à l'utilisation de courbes

d'étalonnage. La réponse (la hauteur de pic) pour une concentration donnée est connue sous le nom de facteur de réponse. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$\log(I_0/I_t) = A = DO = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l = -\log(T),$$

communément appelé absorbance (A) ou densité optique DO, avec C, la concentration de l'espèce absorbante, exprimé en moles par litre (mol l^{-1}), de l'espèce absorbante ; l, le trajet optique, exprimé en centimètres (cm) et ϵ , le coefficient d'absorption molaire, exprimé en ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Ce dernier est caractéristique de l'espèce absorbante à une longueur d'onde donnée et traduit sa probabilité d'absorption d'un quantum de lumière.

$T = I/I_0$, est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné à une température et une pression donnée, l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm). C est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimé comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}). Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si l et ϵ_λ sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde.

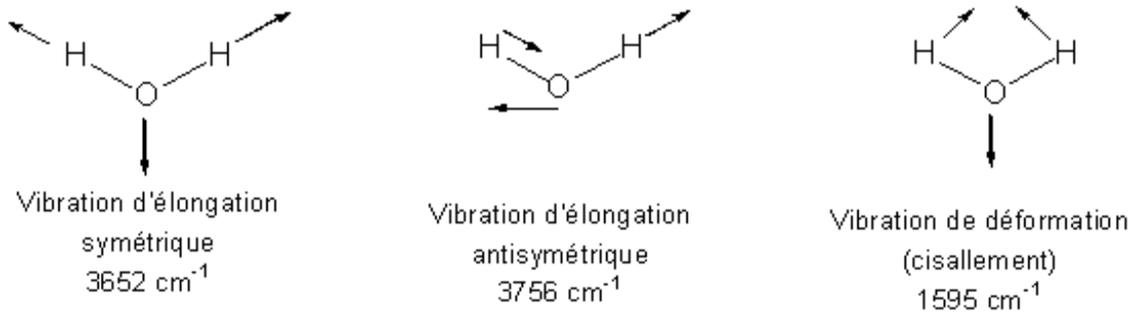
L'absorbance et le coefficient d'extinction ϵ_λ sont parfois définis avec les logarithmes naturels au lieu des logarithmes décimaux.

I.R.: La **lumière infrarouge** possède une plus grande longueur d'onde que la **lumière visible**, ce **qui** explique pourquoi ses rayons sont invisibles. Cette **lumière infrarouge** n'est pas visible pour l'œil humain.

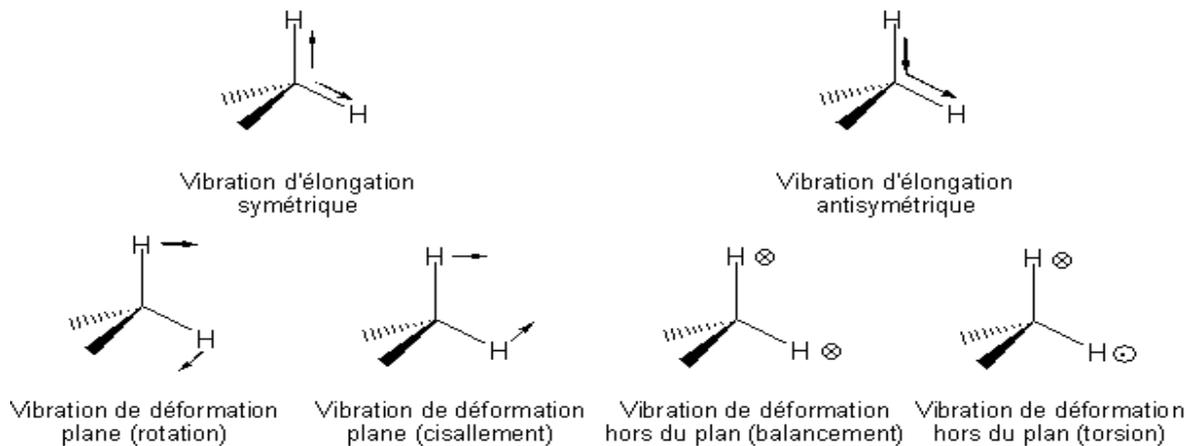
Pour l'analyse d'un solide, la méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.



Les quatre modes propres de vibration du dioxyde de carbone.



Les modes propres de vibration de la molécule d'eau.



Les modes propres de vibration du groupe méthyle.

Sources et caractéristiques du rayonnement infrarouge

Ainsi, tous les corps chauds -- c'est-à-dire tous les corps dont la température excède le 0 K -- émettent un rayonnement IR, les ampoules à incandescence et même les LED. Parmi les sources d'infrarouges les plus communes, on peut aussi citer les télécommandes. Le rayonnement infrarouge est également utilisé pour contrôler l'authenticité des billets de

banque. Certaines technologies comme les lasers -- employés pour graver, souder, découper ou même mesurer des distances -- peuvent émettre un rayonnement IR intense qui devient dangereux pour nos yeux ou notre peau. Les infrarouges en effet peuvent brûler. Mais contrairement aux ultraviolets, ils ne sont pas cancérogènes.

Sa particularité est de réchauffer le corps sans modifier la température de l'air. Ce n'est qu'à l'instant où les rayons infrarouges touchent la peau qu'ils mettent en mouvement les atomes et molécules, libérant ainsi de l'énergie que nous ressentons sous forme de chaleur.

Les atomes constitutifs de la matière sont liés entre eux et vibrent avec une fréquence liée à leur masse et à la force des liaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés. Une approximation simple et utile permet de comparer la fréquence de vibration ... d'une molécule diatomique A-B à celle d'un oscillateur harmonique idéal liant les deux masses mA et mB (des atomes A et B) à ses extrémités :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ est la masse réduite de l'oscillateur et k, la constante de raideur du ressort qui caractérise la force de la liaison chimique. Une telle relation est approximative car elle ne tient pas compte de la nature quantique de la liaison chimique, mais elle permet cependant d'apprécier simplement certains effets sur les spectres de vibration.

Vibrations	Domaine spectral (cm ⁻¹)	Intensité IR observée
ν (O-H)	3650–3000	v
ν (N-H)	3500–3300	m
ν (\equiv C-H)	3300	F
ν (=C-H)	3100–3000	m
ν (-C-H)	3000–2800	F
ν (C \equiv N)	2255–2220	F
ν (C \equiv C)	2250–2100	f
ν (C=O)	1820–1680	TF
ν (C=N)	1680–1610	m
ν (C=C)	1675–1600	m
δ (N-H)	1650–1500	F
ν (C=C) aromatique	1620–1450	v
ν (N=N) azo	1450–1400	f
δ (CH ₂), δ_a (CH ₃)	1480–1400	m
δ_s (CH ₃)	1380	F-m
ν (C-C)	1300–800	m-f
ν (C-Cl)	750–600	F
ν (C-Br)	650–500	F
ν (C-I)	600–450	F

TF : très forte, F : forte, v : variable, m : moyenne, f : faible

2.1. À partir du spectre IR fourni sur le **document 1**, indiquer la présence ou l'absence de chaque groupe caractéristique mentionné dans le tableau ci-dessous.

Groupe	O - H ⁽¹⁾	C - H ⁽²⁾	C - H ⁽³⁾	C = C
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3200 - 3400	3000 - 3100	2810 - 3000	1620 - 1680

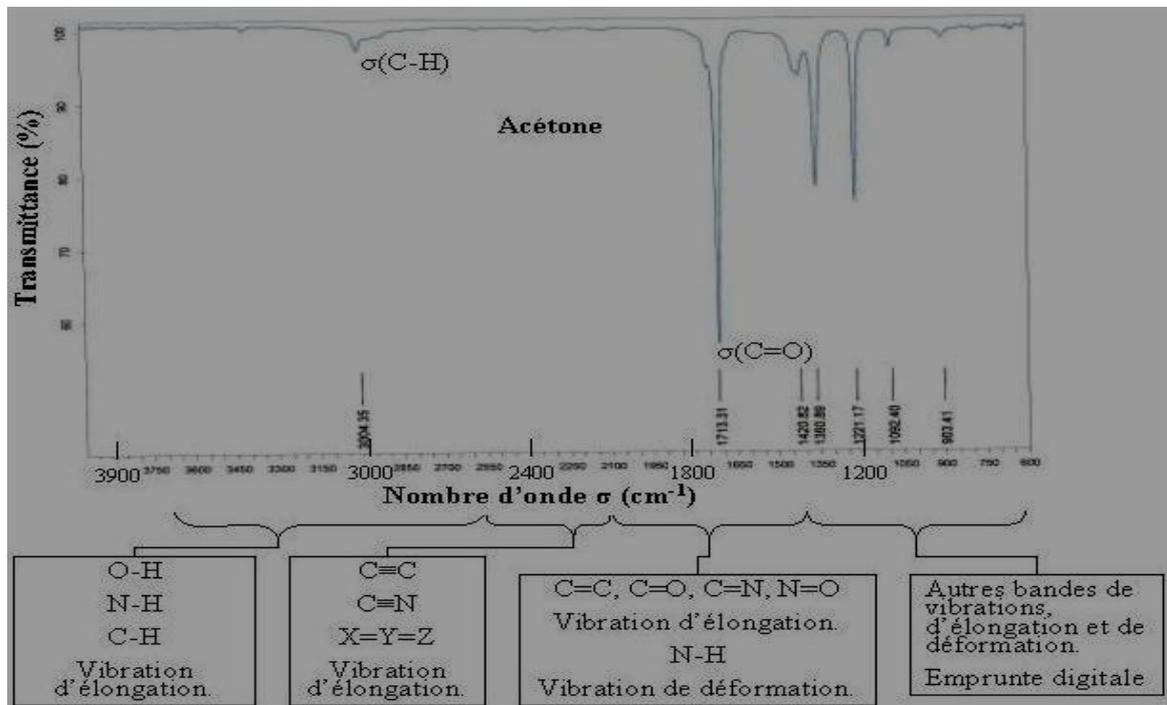
⁽¹⁾ Alcool avec liaisons H

⁽²⁾ C lié à une double liaison

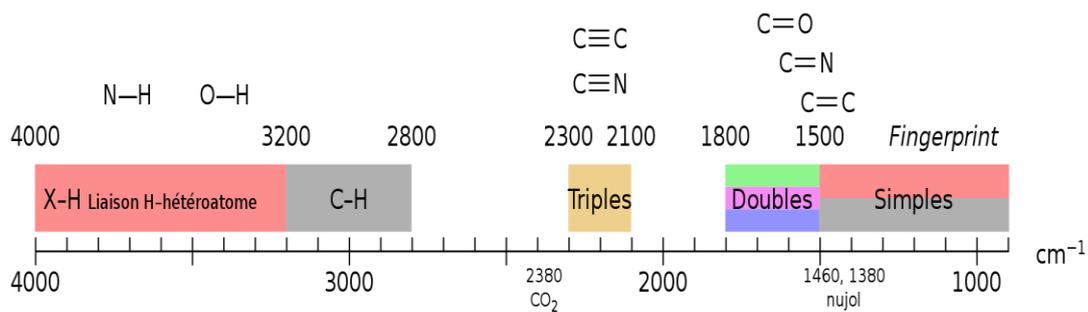
⁽³⁾ C ayant quatre liaisons covalentes simples

Document 4 : table de données pour la spectroscopie IR.

famille	liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)
cétone	C = O	1705 - 1725
aldéhyde	C _{tri} - H	2700 - 2900
	C = O	1720 - 1740
acide carboxylique	O - H	2500 - 3200
	C = O	1740 - 1800
ester	C = O	1730 - 1750
alcool	O - H _{lié}	3200 - 3450
	O - H _{libre}	3600 - 3700



Les différentes zones du spectre infrarouge.



Absorption Atomique (A.A.) : En chimie analytique, la **spectrométrie d'absorption atomique** (*Atomic absorption spectroscopy* en anglais ou **S.A.A.**) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon.

La spectrométrie d'absorption atomique flamme permet le dosage mono-élémentaire des cations majeurs de l'ordre du mg/L dans des échantillons liquides.

Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse.

Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'un mélange air/acétylène (2500°C) ou un mélange protoxyde d'azote/acétylène (3100°C) pour les éléments réfractaires (exemples : Al, Mo, Sr...).

L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe.

L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe.

Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

Exemples de limite de quantification : Al (3 mg/L), Cu (0.12 mg/L), Zn (0.02mg/L).

Atomic Absorption Spectrometer

Bob Burk
147 ألف مشاهدة • قبل 10 سنوات

Standard Operating Procedures (SOP): Atomic Absorption
FNH Teaching Lab
3.4 ألف مشاهدة • قبل 4 سنوات

Lead Detection Using Flame AA Spectroscopy
OSU Chemistry
27 ألف مشاهدة • قبل 6 سنوات

How the AAS works
VSSEC
205 ألف مشاهدة • قبل 9 سنوات

Atomic Absorption Spectroscopy Part 1
Quantitative Analysis
25 ألف مشاهدة • قبل 3 سنوات

Atomic Absorption Part I

Atomic Absorption Spectrometer

0:24 / 10:28

Atomic Absorption Spectrometer

9 مشاركة 222 2016/01/31 مشاهدة 39,982

Gary Mabbott

Spectroscopie atomique - Rappel théorique

KhanAcademyFrancophone
68 ألف مشاهدة • قبل 4 سنوات

Exemple de spectres IR
KhanAcademyFrancophone
28 ألف مشاهدة • قبل 4 سنوات

Ties/Maths : Asymptote Oblique à une courbe. Comment
Gabriel Mbenda
110 مشاهدات • قبل 4 أيام

Spectroscopie atomique - Exercice 1
Analyse pharmaceutique - Valenci...
7.4 ألف مشاهدة • قبل 5 سنوات

Nombres quantiques
KhanAcademyFrancophone
197 ألف مشاهدة • قبل 4 سنوات

Absorption et loi de Beer-

Spectroscopie atomique

	Absorption atomique (AAS)	Emission atomique (AES)
Principe	Absorption d'un rayonnement par les atomes d'analyse	Emission des électrons d'excitation et détection du rayonnement avec l'aide d'un photomètre
Eléments analysés	Plusieurs éléments (environ 60)	Métaux, alcalins et alcalino-terreux

$$R = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \cdot R_H$$

$$R = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \cdot R_H$$

Spectroscopie atomique - Rappel théorique

0:11 / 2:05

Spectroscopie atomique - Rappel théorique

1 مشاركة 115 2015/10/14 • مشاهدة 21,553

Analyse pharmaceutique - Valentine Minet

Très important

R (du mot ratio ou rapport, voir à dernière figure) exprime le rapport **entre le nombre d'atomes excités au nombre d'atomes à l'état fondamental.**