

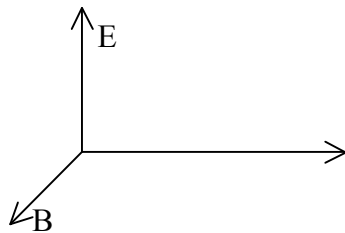
Ch 1 :

Analyse spectrale

I. Généralités

Il s'agit de l'étude des interactions d'ondes électromagnétiques avec la matière, qui se propage dans l'air et interagit avec le matériau. Cette onde est formée

- d'un champ électrique E et
- d'un champ magnétique B perpendiculaire, oscillant à une même fréquence



Cette onde se déplace perpendiculairement aux 2 champs dans la direction perpendiculaire à E et B (règle des trois doigts de la main droite)

Avec une vitesse $C = E/B = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ dans l'air et vide

Présente une $\lambda = c/v$ dans le vide

- un nb d'onde $D = 1/\lambda = v/c \text{ (m}^{-1}\text{)}$
- une période $\tau = \lambda/c \text{ (s)}$ ou encore $\tau = 1/v$
- une $E = h\nu \text{ (J)} = hc / \lambda$

avec $h = \text{cste de Planck} = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ou $\text{m}^2.\text{kg.s}^{-1}$

- une quantité de mouvement $p = E/c = h\nu/c = h / \lambda$

Rq :

$$A(t) = A_e \sin(2\pi\nu t + \varphi)$$

Ac : $A(t)$: amplitude à l'instant t

A_e : Amplitude max

ν : fréquence

φ : déphasage

L'intensité $(A_e)^2$ d'un rayonnement monochromatique = au nb de photons passant par seconde à travers une surface unitaire.

L'énergie (E) du rayonnement correspond à l'énergie (ν et λ) de chacun des photons constituant le rayonnement.

Rq : 2 photons qui transportent chacun une E_n de x joules, ne sont absolument pas équivalents à 1 photon d'énergie de x joules.

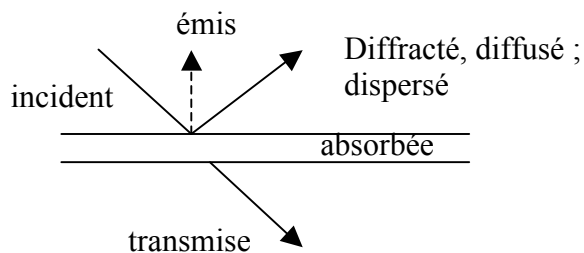
	λ (nm)	Domaine du nb d'onde	Type de transition quantique
Emission de ryt γ	0,0005 à 0,14		Nucléaire
Abs°, fluo, diffraction X	0,01 à 10		e^- profond
Abs° et émission ds UV (lointain)	10 à 180	10^6 à $5 \cdot 10^4$	e^- atomique et Want
Abs° et émission ds UV + visible	180 à 780	$5 \cdot 10^4$ à $1,3 \cdot 10^4$	e^- de valence
Abs° IR + diffusion Raman	$7,8 \cdot 10^2$ à $3 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$ à $3,3 \cdot 10^7$	Vibration, rotation de molécule
Abs° des micro-ondes	$7,5 \cdot 10^5$ à $3,6 \cdot 10^6$	13 à 2,7	Rotation de molécule
RPE	$3 \cdot 10^7$	0,33	Spin e^-
RMN	$0,6 \cdot 10^9$ à $1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-3}	Spin nucléaire

$$E_{\text{inc}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{diffractée}} + E_{\text{abs}}$$

Qd une radiation traverse une couche de matière, certaines λ sont absorbées.

Il faut que l'énergie émise par la source corresponde aux transitions d'énergie de l'échantillon.

II. Différentes spectroscopies



Nucléaire : photons

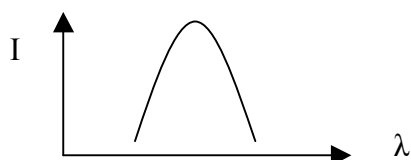
Electron : X

Electron de valence : UV

Molécule vibration : IR

III. Les spectres

Un ryt electromagn est rarement parfaitement monochromatique. Il présente une dispersion spectrale (svt appelée largeur de fente nous verrons pq plus tard) et une valeur nominale.



L'étude d'un spectre revêt deux aspects :

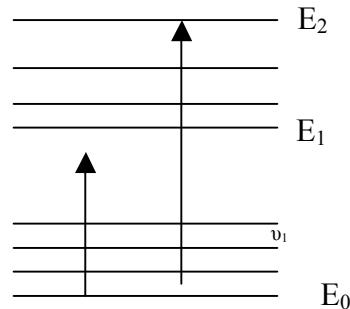
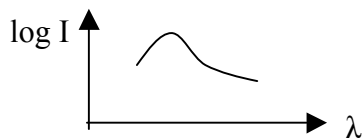
- qualitatif : position du (ou des) pics multiplicité du (ou des) pics, largeur du (ou des) pics
- quantitatif : hauteur du ou des pics, surface du ou des pics

On représente un ryt poly λ selon un spectre qui indique sur l'axe des abscisses, l'En (ou encore λ , ν , nb d'onde etc...) et sur l'axe des ordonnées, l'I (ou le nd de photon) du ryt ayant l'En (ou encore la λ , le nb d'onde etc...) considérée.

Un spectre de raie est un spectre atomique (à l'état gazeux). Il s'agit de transitions pures d'un électron.

Un spectre de bande est un spectre moléculaire composé d'un très gd nb de transition (électronique, vibrationnelle, et de rotation) très proches les unes des autres.

Elles sont de ce fait indiscernables et apparaissent sous la forme d'un continuum.



IV. Emission

Il s'agit d'un retour rapide des électrons précédemment excités.

- Rapide pour ne pas avoir à faire intervenir des autres phénomènes (lents) de relaxation (thermique, conversion interne, etc).
- Excités : l'excitation peut être réalisée par d'autres moyens que les radiations électromagnétiques (chauffage, bombardement électronique, courant électrique, etc). Là encore, deux types de spectres peuvent être retrouvés : spectres de raies (émission atomique) et spectres de bandes (émission moléculaire)

Pour émettre de la lumière :

- chauffer le métal (brun → rouge → jaune → blanc)

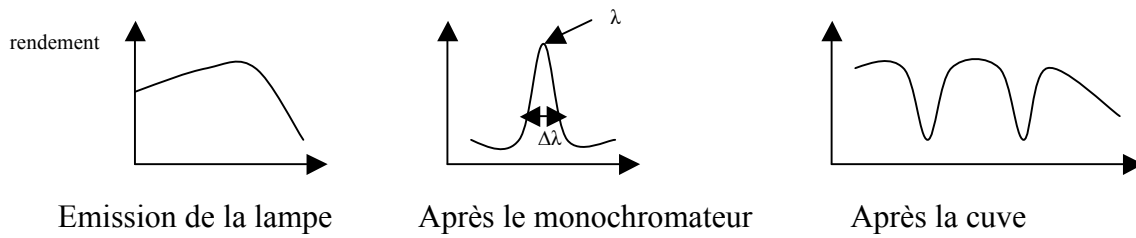
Différentes transitions énergétiques mais ce sont les agitations thermiques qui sont à l'origine des ryts. Spectre en fct de la T° de chauffage.

Qd T° augmente, l'intensité de lumière augmente, et décalage vers En la plus élevée → lumière paraît plus blanche.

Mais quant T° augmente, phéno d'évaporation de Tungstène, qui quitte le filament et se dépose sur la surface du verre → on rajoute ds l'ampoule un halogène qui capte les vapeurs de Tungstène → filaments

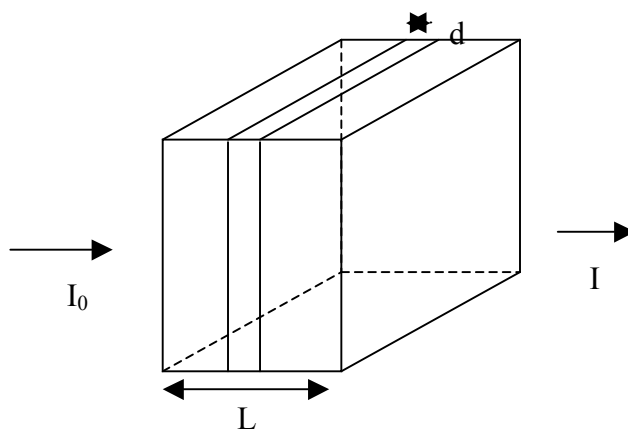
→ ampoules ont lumière plus intense, durée de vie plus longue. Ampoule encore plus chaude : ampoule à décharge.

Lampes sont utilisées comme source lumineuse pr spectro.



La cuve est soumise au ryt incident pour la λ particulière, puis phéno d'absorption.

V. Analyse quantitative



$$dI_x = I_x - I_0 \propto L_x$$

$$dI_x = I_x - I_0 \propto dx$$

$$dI_x \propto c$$

$$dI_x/I_x = -K_c dx$$

$$\ln I - \ln I_0 = -KcL$$

$$dI_x = -K dx cI_0$$

$$\ln(I/I_0) = -KcL \text{ ou encore } I = I_0.e^{-KcL}$$

$$\log (I/ I_0) = -\epsilon cL = A$$

ac ϵ : coeff d'extinction : molaire (c en mol/L)
spécifique (c en g/L)

Soit $A = \log(I_0/I) = \epsilon cL$ ou encore $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cL}$
 → loi de Beer Lambert

A s'appelait la densité optique (DO), A est tjs positif, sans unité
E a pr unite $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

Transmission / transmittance

$T = I/I_0$, en pourcentage

$$A = -\log_{10}(T)$$

Et $E^{1\%}$ (extinction) qui est l'absorption d'une solution (c) à 1% (m/v) à travers un chemin optique de 1cm.

$$A = \epsilon c L \text{ ac } c : 1\% \text{ (m/v) alors } E^{1\%} \text{ MM} = \epsilon$$

I/I_0	% T	A
1	100	0
0.1	10	1
0,01	1	2

Qd la lumière diffractée → perdue par les détecteurs → A fausse

Si chromophores trop proches les uns des autres → interaction → modulation de l'A (qd c forte).

D'où la limite $0,1 < A < 0,9$, solution : concentrer le produit / on le dilue

Il existe des cuves plus longues au lieu de concentrer la solution, A augmente.

VI. Limitations de la loi de Beer Lambert

1) 1^{ère} limitation

Loi utilisée dst tes les mesures de photométrie : abs, émission, luminescence (fluo, phopsho, chimiluminescence), diffusion.

Pour que $A = \epsilon c L$ soit linéaire. Il ft travailler ds solution homogène, translucide. E et l doivent être cst. → que si $A \leq 0,9$. Sinon phéno de saturation. Les molécules doivent être indépendantes les unes des autres (pas trop [c]) et solvant neutre (pas de réaction chimique).

-certains constructeurs garantissent une bonne linéarité de leurs appareils pr des absorbances comprises entre 0 et 0,4. Ca peut être vrai mais essentiellement pr des absorbances solides.

$$A = 4 \rightarrow \text{énorme} : I_0 = I \cdot 10^4$$

Pour que $A = F(c)$, il faut que :

-pas saturer le détecteur ac trop de lumière ($A > 0,1$)

-pas envoyer ac trop peu de lumière sur le détecteur ($A < 0,9$)

2) 2^{ème} limite : lumière parasite

L'intensité mesurée ($I_\lambda + I_p$) sera comprise entre :

$$I_0 = I_{0\lambda} + I_p \text{ (pr une absorbance nulle } I_\lambda = I_{0\lambda})$$

$$I = I_p \text{ pr une abs finie } (I_\lambda = 0)$$

Absorbance mesurée :

$$A = \log [(I_{0\lambda} + I_p) / (I_0 + I_p)]$$

Pour des valeurs différentes d'A, I_λ sera petit.

L'A va tendre vers $A = \log [(I_{0\lambda} + I_p) / (I_p)] = \text{cst}$, qui est une asymptote horizontale.

Exp : $I_p = 1\%$ de $I_{0\lambda} \rightarrow \text{asymptote} = 2$

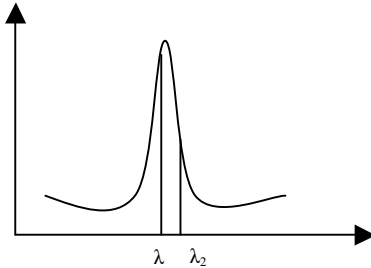
$I_p = 0,01\%$ de $I_{0\lambda} \rightarrow \text{asymptote} = 4$

$\rightarrow$ plus la lumière parasite est faible, plus l'absorbance mesurée peut être gde. Pour diminuer la lum parasite : chambre noire, lin des fenêtres, bon matériau + augmenter I_0 .

3) 3^{ème} limitation

Radiation incidente soit quasiment monochrom ($\Delta\lambda$ fin).

Soit ryt incident $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$



Si ryt incident pas totalement monochrom : λ_1 et $\lambda_2 \rightarrow$ traduction au niveau du spectre d'absorption.

Ex : $\lambda_{inc} = \lambda_1 + \lambda_2$

$A_1 = \epsilon_1 Lc$ ou $I_1 = I_{0,1} \cdot 10^{-\epsilon_1 L}$

$A_2 = \epsilon_2 Lc$ ou $I_2 = I_{0,2} \cdot 10^{-\epsilon_2 L}$

L'absorbance mesurée sera

$$A = \log [(I_{0,1} + I_{0,2}) / (I_1 + I_2)] = \log [(I_{0,1} + I_{0,2}) / (I_{0,1} \cdot 10^{-\epsilon_1 L} + I_{0,2} \cdot 10^{-\epsilon_2 L})] \neq \epsilon c L$$

Pour simplifier on prend $I_{0,1} = I_{0,2} = I_0$

- si $I_{0,1} = I_{0,2} = I_0$ alors $A = \log [2 I_0 / (I_0(10^{-\epsilon_1 L} + 10^{-\epsilon_2 L}))]$
- si et seulement si $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$ alors $A = \log [I_0 / I_0 10^{-\epsilon c L}] = \epsilon c L$
- si $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ alors $A = \log [2 I_0 / (I_0(10^{-\epsilon_1 L} + 10^{-\epsilon_2 L}))] \neq \epsilon c L$

Si la dispersion spectrale est trop importante, on perd des info.

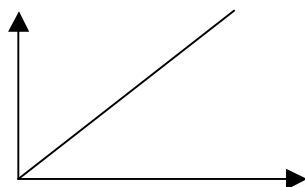
Il faut choisir une dispersion spectrale qui :

-ne soit pas trop faible pr avoir suffisamment de lumière

-ne doit pas être trop gde pr ne pas perdre les infos spectrales et ne pas perdre de sensibilité.

$\epsilon_1 = \epsilon_2$ qd $\lambda_1 = \lambda_2$ st rapprochées, si on se situe au sommet du pic $d\epsilon/d\lambda = 0$

si $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ (cas le plus fq) alors la loi de Beer Lambert n'est plus linéaire.



Le même raisonnement peut être entrepris ac un ryt électromagn centré sur λ ac une dispersion spectrale $\Delta\lambda$ (radiation non monochrom).

$$\lambda - \Delta\lambda/2 < \lambda_{inc} < \lambda + \Delta\lambda/2$$

Et le détecteur ne mesure pas l'absorbance moyenne !

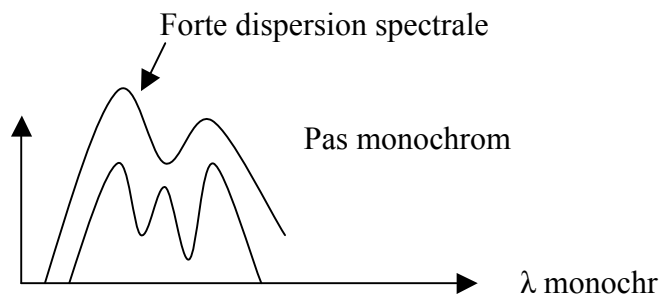
$$A = (A_{\lambda - \Delta\lambda/2} + A_{\lambda + \Delta\lambda/2}) / 2$$

Ms l'absorbance A' de la moyenne des λ incidentes :

$$A' = \log [2 I_0 / (I_{\lambda - \Delta\lambda/2} + I_{\lambda + \Delta\lambda/2})]$$

La différence entre A et A' augmente ac $\Delta\lambda$.

Moins la λ_{inc} est monochrom, moins la résolution est bonne.



→ on fait des étalons de subst

A_m = absorbance du mélange

VII. Les erreurs photométriques

- incidence perp à paroi de la cuve
- paroi très propre
- solution très limpide
- (réfraction sur les parois de la cellule de mesure)

• **Mauvais choix de la longueur d'onde de mesure**

Manque de contrôle des signaux parasites

- lum du jour pt artificiellement diminuer l'absorbance mesurée par ajout de la lum extérieure
- lum parasite réfléchi par les éléments optiques du spectromètre
- les ordres supérieurs de diffraction des réseaux

• **Le bruit électrique (50 Hz)**

Bruit aléatoire

• **Mélange de produits**

-loi de Beer Lambert : additive

Cas 1 : $A_m = \epsilon_x L[X] + \epsilon_y L[Y]$

On prépare une solution standard (étalon) de X et de Y à une C° quelconque $[X]_s$ et $[Y]_s$

$A_{XS} = \epsilon_x L[X]_s$ soit $\epsilon_x L = A_{XS} / [X]_s$ à chaque λ

$A_{YS} = \epsilon_y L[Y]_s$ soit $\epsilon_y L = A_{YS} / [Y]_s$

On introduit tt cela ds l'équation précédente.

$A_m = A_{XS}[X] / [X]_s + A_{YS}[Y] / [Y]_s$

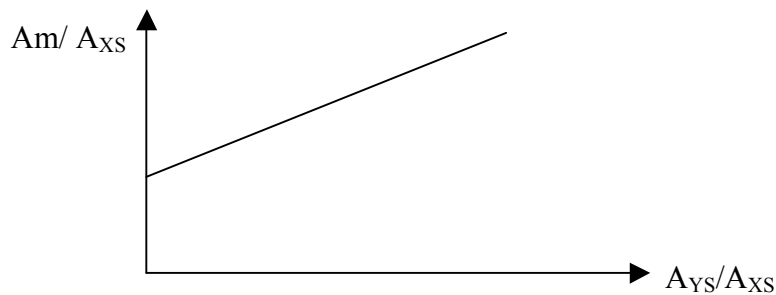
$A_m / A_{XS} = [X] / [X]_s + [Y] / [Y]_s * A_{YS} / A_{XS}$

En posant $A_m / A_{XS} = y$ et $A_{YS} / A_{XS} = x$

On obtient dte d'éq $y = ax + b$

Et la pente $a = [Y] / [Y]_s$ et l'ordonnée à l'origine $b = [X] / [X]_s$

Il suffit de faire la mesure de l'absorbance à plusieurs λ , on mesure le spectre de X, de Y et du mélange, on trace la droite.



$$[X] = (A' \cdot \epsilon''_x - A'' \cdot \epsilon'_x) / (\epsilon''_x \cdot \epsilon'_y \cdot L - \epsilon'_x \cdot \epsilon''_y \cdot L)$$

$$[Y] = (A' \cdot \epsilon''_y - A'' \cdot \epsilon'_y) / (\epsilon''_x \cdot \epsilon'_y \cdot L - \epsilon'_x \cdot \epsilon''_y \cdot L)$$

VIII. Différentes spectrométrie

