

# Techniques spectroscopiques

## I. Introduction

### 1. excitation

Le passage d'un atome du niveau d'énergie fondamental  $E$  à un niveau supérieur  $E'$  en fait un atome excité, il nécessite un apport d'énergie égal  $E' - E = h\nu$

L'état excité n'est pas stable, l'atome revient à l'état fondamental en restituant au milieu extérieur en émettant des photons.

### 2. Ionisation

Si l'apport d'énergie est supérieur à l'énergie de liaison d'un électron, celui-ci est arraché, le surplus d'énergie est emporté par l'électron sous forme d'énergie cinétique, le spectre d'ionisation est un spectre continu.

## II. Spectroscopie atomique

### 1. spectrophotométrie d'émission atomique

L'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives, ce qui n'est pas le cas en absorption. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans une spectroscopie d'émission. Cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément, ce qui représente un gain de temps appréciable.

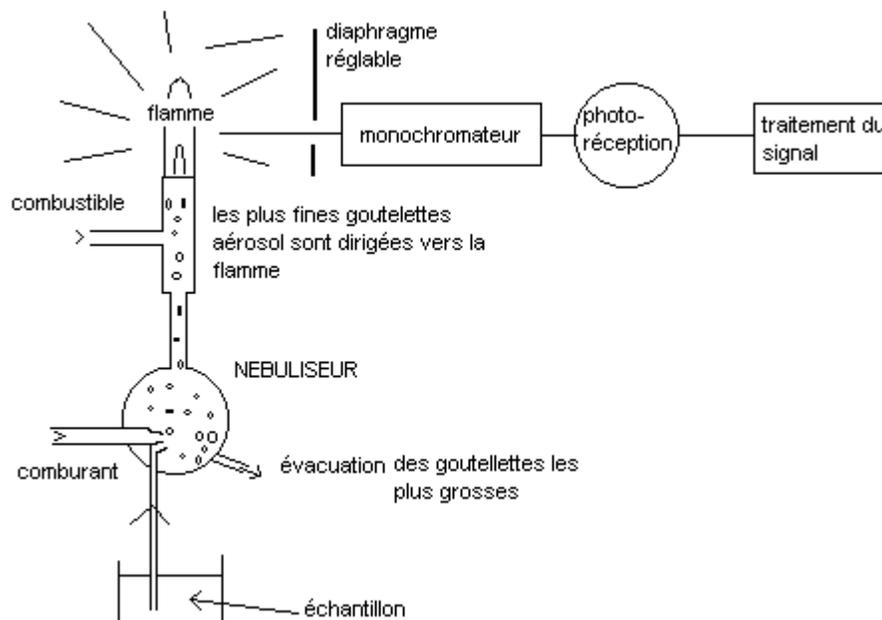
Lorsqu'un atome est soumis à une température élevée par exemple dans une flamme, les électrons périphériques sont portés à l'état excité, en revenant à l'état fondamental ils émettent une radiation lumineuse caractéristique de l'atome et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans la flamme (exemple Na 589 nm, K 769 nm).

Cette lumière est sélectionnée par un filtre.

### Le photomètre de flamme

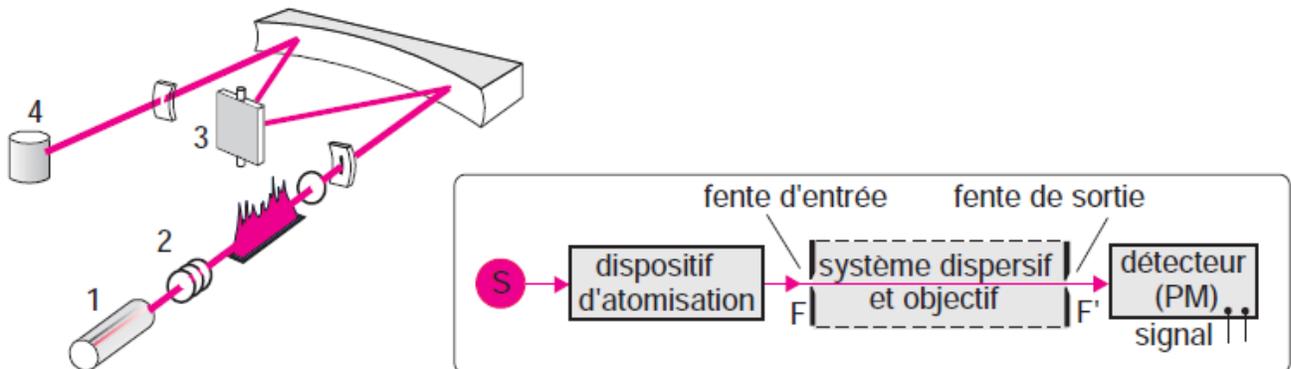
Les photomètres sont des appareils simples, peu coûteux, bien adaptés à l'analyse des éléments alcalins et de quelques alcalinoterreux.

Leur principe de fonctionnement peut être schématisé de la façon suivante:

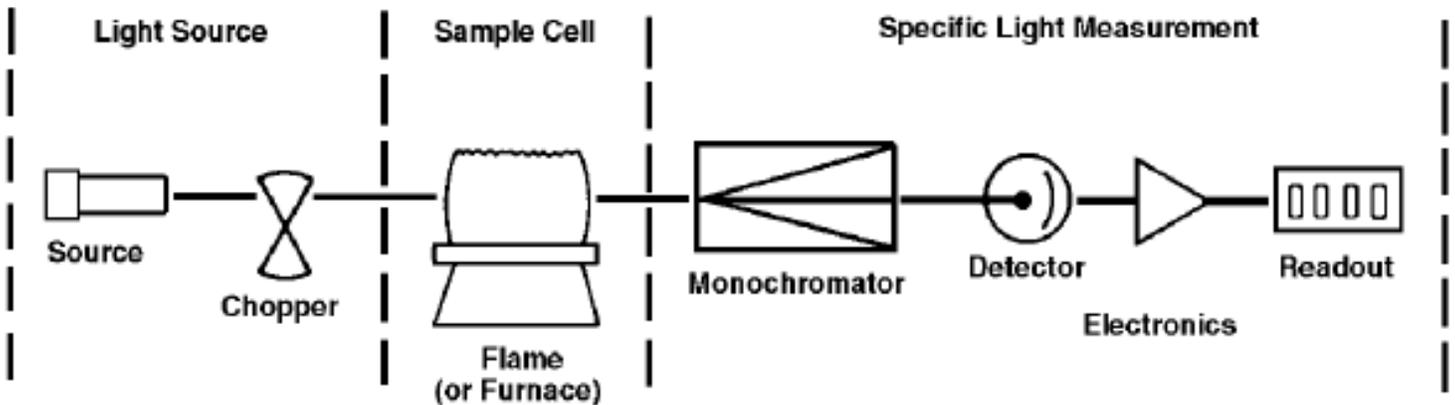


## 2. spectrophotométrie d'absorption atomique

Dans la flamme on obtient des atomes libres, si on éclaire avec une lumière dont la longueur d'onde correspond à l'une des transitions électroniques de l'atome à doser, ces atomes vont absorber la lumière du faisceau incident, cette absorption est proportionnelle à la quantité d'atomes présents.



Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).



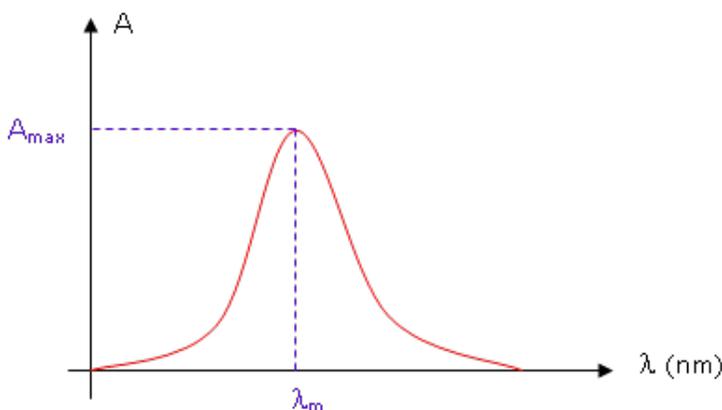
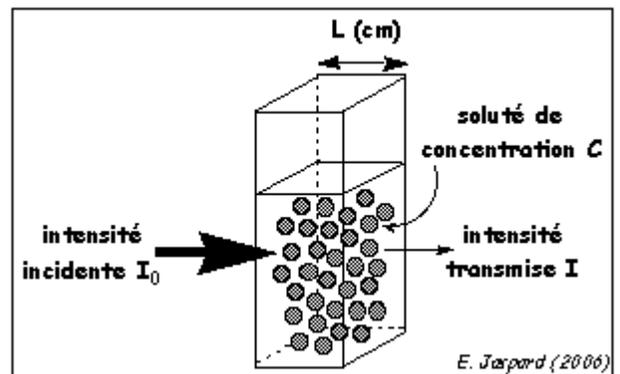
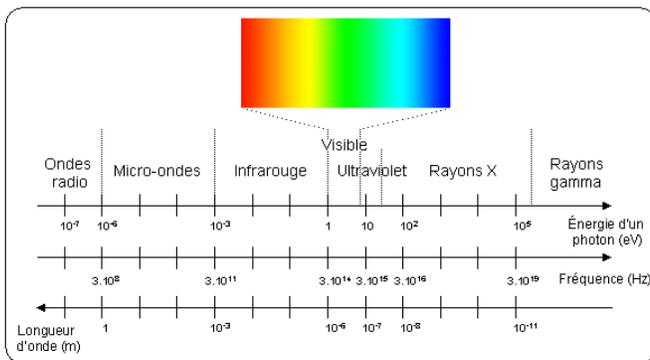
### III. Spectrophotométrie moléculaire

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (chromophores)

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm (indigo) - 800 nm (rouge).
- Proche-UV : 200 nm - 400 nm
- UV-lointain : 10 nm - 200 nm .



Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

absorbance (sans unité)      trajet optique (cm)

coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  ou  $cm^2 \cdot mol^{-1}$ )

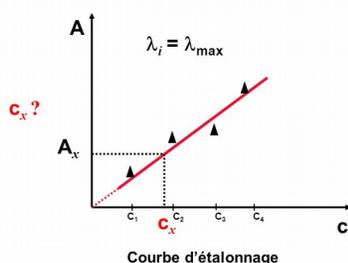
concentration de la substance dans la solution (mol/l)

## Validité de la loi de Beer-Lambert

- Lumière monochromatique
  - Faibles concentrations.
  - La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...)
  - La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique
- Additivité des absorbances

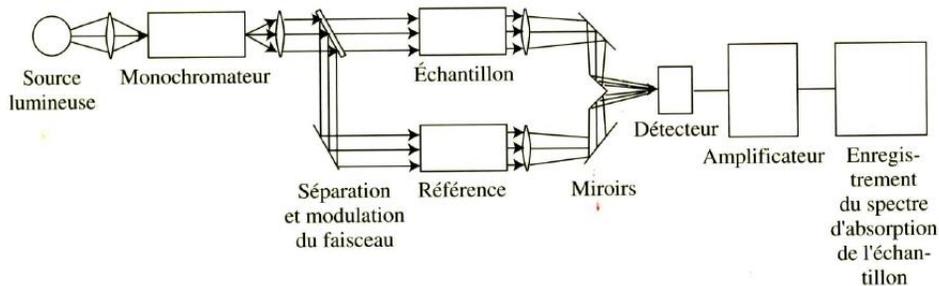
Dans le cas où la solution à étudier contient plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée est la somme des absorbances des espèces prises séparément, à condition que ces dernières n'interagissent pas l'une sur l'autre

Application de la loi de Beer-Lambert



## Appareillage

Le spectrophotomètre (colorimètre) est un instrument utilisé systématiquement en recherche scientifique. Il permet de faire passer de la lumière blanche (toutes les longueurs d'onde) à travers une solution et de mesurer l'intensité de lumière transmise en fonction de la longueur d'onde.



## **Questions**

1. Citez d'autres techniques spectroscopiques
2. Principe de la spectroscopie infrarouge
3. Différence entre fluorescence et phosphorescence