Spectrométrie optique

1. Généralité : qu'appelle -t-on spectrométrie optique ?

2. Les rayonnements impliqués
   A. Les domaines spectraux de la lumière
   B. Interaction de la lumière avec la matière

3. Origine des spectres : les niveaux d'énergie
   A. Spectres discontinus et modèle atomique de Bohr.
   B. Niveaux d'énergie électronique
   C. Cas particulier de l'atome d'hydrogène et généralisation

4. Spectrométrie d'absorption par la molécule

5. Spectrométrie d'émission

6. Exemple d'application
   A. Loi de Beer-Lambert-Bouguer
   B. L'oxymétrie colorimétrique

ObjectifPass MARSEILLE

1. Généralités

De manière générale, la spectrométrie est l'étude de la distribution d'amplitude et de puissance d'une grandeur en fonction notamment de sa fréquence.

En optique, le terme spectrométrie désigne plus particulièrement l'ensemble des méthodes analytiques s'intéressant aux interactions des rayonnements électromagnétiques (REM) avec la matière.

Les méthodes de spectrométrie optique consistent à envoyer sur un échantillon une lumière (un rayonnement électromagnétique) dont les échanges d'énergie avec la matière se manifestent par une modification de cette onde électromagnétique.

⇨ Etude de la réaction de la matière avec la lumière et les conséquences de cette interaction au niveau spectral.

L'analyse multiplexe du REM qui réagit avec la matière est réalisé à partir de grandeurs mesurables qui peut-être son :

- son énergie **E**
- sa fréquence $\boldsymbol{\nu}$
- sa longueur d'onde $\boldsymbol{\lambda}$
- son nombre d'onde **N** = $\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\lambda}}$

	Énergie E	**Fréquence ν**	**Longueur d'onde λ**	**Nombre d'onde N**
Unité SI	**Joule** (J)	**Hertz** ou s^{-1}	m	m^{-1}
Autres unités	eV		µm (10^{-6} m) Nm (10^{-9} m) Å (10^{-10}m)	cm^{-1}

1eV = 1.6.10^{-19} J (pas à connaître)
Å= angström

Les spectres enregistrés sont importants puisqu'ils nous renseignent sur des paramètres physiques de la matière :

→ **L'état énergétique** des atomes et molécules qui interagissent avec les rayonnements électromagnétiques.

ObjectifPass MARSEILLE

→ **Distribution des populations** des atomes ou des molécules qu'on étudie à l'intérieur des différents niveaux énergétiques.

→ **Nature des phénomènes** impliqués dans le passage (ou **transition électronique**) d'un niveau énergétique à l'autre.

→ **Géométrie des molécules** et **liaisons chimiques** qui unissent les atomes de ces molécules.

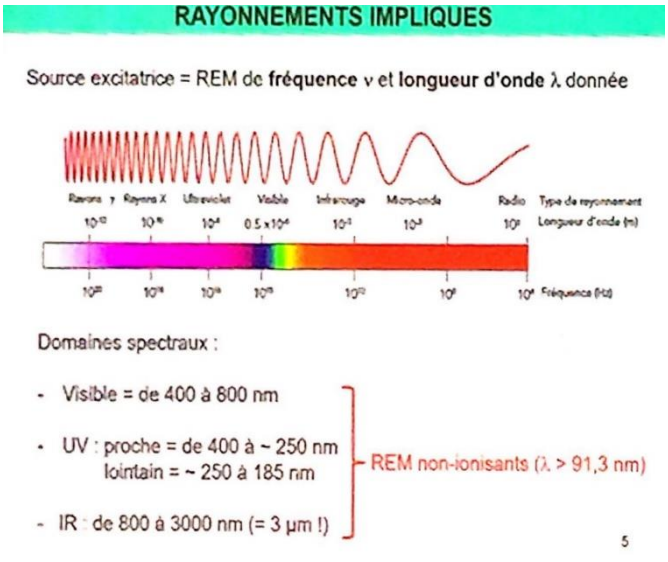
→ Le **type d'interaction** des molécules avec leur **environnement.**

2. Les rayonnements impliqués

A. Les domaines spectraux de la lumière

En spectrométrie optique, nous allons utiliser un REM de fréquence ou de longueur d'onde donnée comme source excitatrice.
Si je considère le spectre presque totale (car il n'est pas tout à fait total) des ondes que nous sommes capables de mesurer, vous allez avoir des ondes très courtes et des ondes beaucoup plus larges. Vous avez différents domaines spectraux.

VIS : 800 à 400 **nm**



IR : 800 à 3000nm (= 3µm)

UV : 170 à 400 **nm** *(spectrophotométrie usuelle)*

- *UV proche : 400-250* ***nm***
- *UV lointain : 250-185* ***nm***

Rayons NON IONISANTS (λ> 91,3 nm)

Ces trois domaines font partie des rayons non ionisants car de longueur d'onde > 91,3 nm.

A l'inverse, dans les extrêmes de ce spectre, les ondes EM beaucoup plus basses présentant des longueurs d'ondes plus grandes avec **les énergies les plus basses :** ondes radioélectriques et micro-ondes.

Pour **les énergies les plus élevées** : rayonnement **X**, **γ** et rayon cosmique (ionisants).

Ces rayonnements sont ionisants et donc extrêmement dangereux.
On ne s'occupera pas de ces rayons dans ce chapitre mais ils existent.

B. Interaction de la lumière avec la matière

Qu'est-ce que la lumière ?

C'est Albert Einstein qui en a défini ses caractéristiques. La lumière représente **une nature double à la fois corpusculaire et ondulatoire**.
La lumière est constituée de particules indivisibles de masse nulle que l'on appelle des **photons**, c'est sa nature corpusculaire.

Le transport des photons d'un point A à un point B est représenté par une **onde électromagnétique** c'est-à-dire qu'elle se comporte comme deux mouvements dont l'un est électrique, c'est ce que je représente ici avec une onde sur fond bleu, et une deuxième de nature magnétique, l'une étant perpendiculaire à l'autre.

La Relation de Planck (1918) donne l'énergie du photon :

$$\mathbf{E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} = h.c.N}$$

h *: la constante de Planck (6,62 x 10^{-34}J.s)*
c *: la vitesse de la lumière dans le vide (3.10^{8}m.s^{-1})*
E *: l'énergie des photons*
N *: le nombre d'onde (cm^{-1})*
ν *: la fréquence*
λ *: la longueur d'onde (nm)*

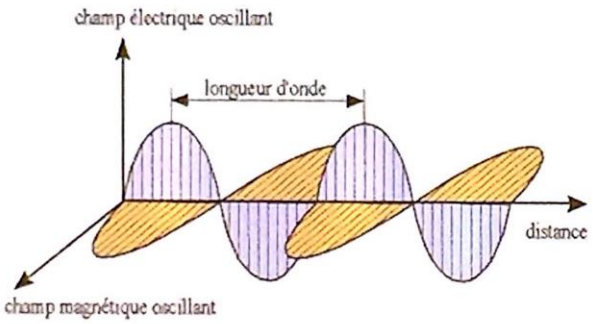
⇨ Cette relation montre la double nature corpusculaire de par l'énergie et ondulatoire de la lumière.

ObjectifPass MARSEILLE

INTERACTION de la LUMIERE avec la MATIERE

LUMIERE ?

→ photons (masse m = 0 , particule indivisible)



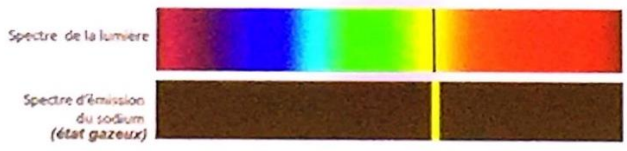
3. Origine des spectres : les niveaux d'énergie

Du point de vue énergétique, un atome est formé d'un noyau et d'électrons périphériques vont former un système lié.

La lumière blanche émet toutes les longueurs d'ondes du spectre visible, du proche UV jusqu'au proche IR. La lentille focalise le rayon lumineux, le prisme diffracte la lumière afin de voir toutes les couleurs de la lumière visible sur l'écran, blanc.
La lumière blanche traverse la flamme (qui est composée de sodium gazeux) et passe de l'état solide à l'état gazeux instantanément.
Le spectre a une raie noire dans le jaune, il manque une couleur dans le spectre diffracté, représenté par une barre noire. Sur le spectre d'émission du sodium à l'état gazeux, il émet une lumière jaune, celle manquante dans celui de la lumière excitatrice.

Le spectre d'émission du sodium à l'état gazeux émet dans le domaine de la lumière excitatrice.

⇨ **Les raies d'émission correspondent exactement aux raies d'absorption**

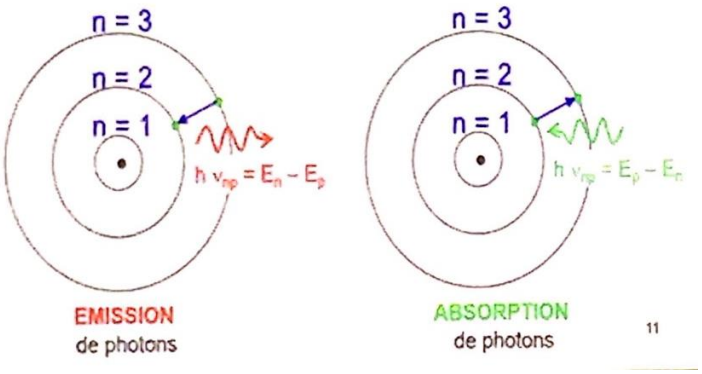


Bohr a produit une hypothèse à propos de la quantification de l'énergie :

⇨ **L'énergie d'un atome ne peut prendre qu'un certain nombre de valeurs discontinues (discrètes), croissantes et qu'on appellera niveau d'énergie.**

⇨ **On ne peut pas observer d'atome d'un niveau intermédiaire, il a un niveau d'énergie donné.**

On considère un atome et son cortège d'électron comme un état lié.



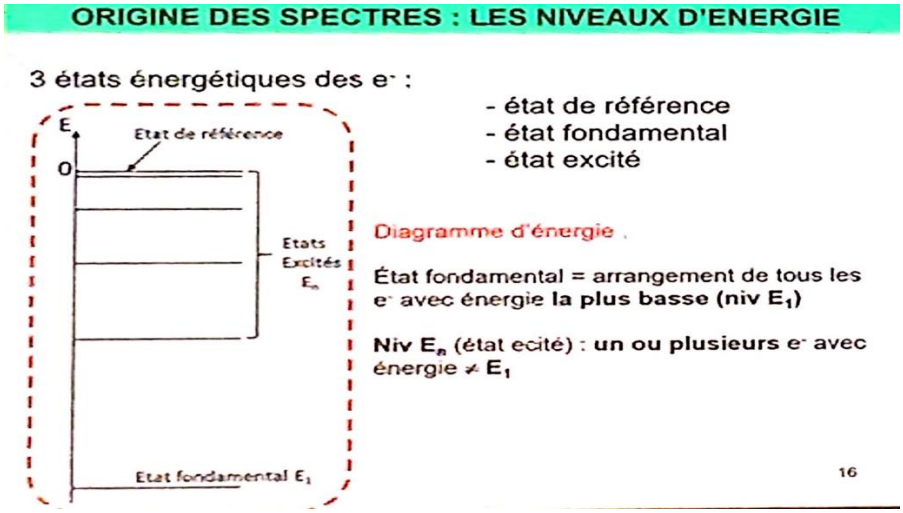
Considérons un atome d'un niveau d'énergie *n*.
S'il atteint un niveau inférieur *p*, il y aura **émission d'un photon avec** $h\nu = E_n - E_p$.

A L'inverse, pour qu'un atome passe à un niveau d'énergie supérieur, il faudra lui fournir un niveau d'énergie en absorbant un photon d'énergie équivalente à cette transition énergétique. Il y aura **absorption d'un photon avec** $h\nu = E_p - E_n$.

Seules quelques longueurs d'ondes seront émises et les spectres seront discontinus.

Les longueurs d'ondes émises correspondent aux longueurs d'ondes d'absorption et seront parfaitement définis pour un atome particulier.

$$\lambda_{émission} = \lambda_{absorption}$$



Les états énergétiques des électrons sont de 3 niveaux :

- les états de référence
- les états fondamentaux
- les états excités

L'état de référence est lorsque les électrons sont infiniment éloignés du noyau. L'énergie totale est donc forcément négative.

Pour l'état fondamental, il y a une **stabilité énergétique**. La quantification des niveaux d'énergies de l'atome permet de rendre compte de la stabilité de ces atomes. Toutes les valeurs d'énergies n'étant pas permises, il existe pour chaque atome un état d'énergie minimal qu'on appelle état fondamental, qui peut donc varier d'un atome à un autre.
Il ne peut pas perdre plus d'énergie, il est dans un état stable. Pour qu'il quitte cet état fondamental il faudra lui fournir de l'énergie, par l'absorption de photons. Tous les électrons ont l'énergie la plus basse possible.

Par opposition, on arrive aux **états excités**, qui ont un niveau d'énergie plus important que de l'état fondamental.
L'excitation peut être **l'agitation thermique ou moléculaire, un choc avec une même entité ou avec le contenant ou l'absorption de photons** (de leur énergie).

A l'état fondamental (noté E_1), les électrons sont dans leur niveau d'énergie le plus bas possible.
L'atome est dans un état excité dès qu'un ou plusieurs électrons ne sont pas à l'état fondamental.

Cas particulier de l'hydrogène :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

Avec n un entier (nombre quantique) et E_0 = 13,6 eV

- Energie de l'état fondamental (n=1) : $E_1 = -\frac{E_0}{1^2} = -E_0$
- Si n=2 : $E_2 = -\frac{E_0}{4}$
- Si n=3 : $E_3 = -\frac{E_0}{9}$

Et ainsi de suite…

ObjectifPass MARSEILLE

L'énergie de l'électron e^- ne dépend que de son niveau d'énergie n, elle peut être quantifié.

Lorsqu'un système absorbe un rayonnement qui est donc de l'énergie, cela va lui permettre de changer de niveau d'énergie. Les mesures d'absorption d'un rayonnement électromagnétique permettent de déterminer les niveaux d'énergies que peut prendre la matière, ce système.

Relation avec la longueur d'onde :

Peut-on prévoir les longueurs d'onde d'absorption et d'émission d'un atome excité ?

- Cas général avec n > 1 :

$$\Delta E(H) = h\nu = E_n - E_1 \Leftrightarrow \Delta E(H) = -\frac{E_0}{n^2} - (-E_0)$$

Soit $\boxed{\Delta E(H) = E_0\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}$ avec l'émission d'un photon d'énergie ΔE.

En fonction de la fréquence :

$$\Delta E(H) = h\nu = E_0\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \Leftrightarrow \boxed{\nu = \left(\frac{E_0}{h}\right).\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}$$

- Cas extraordinaire avec n > 2 :

En fonction de la fréquence :

$$\nu = \left(\frac{E_0}{h}\right).\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

En fonction du nombre d'onde :

$$N = \left(\frac{E_0}{hc}\right).\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Formule de Balmer :

$$\boxed{\lambda = \frac{1}{N} = \left[R_\infty.\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)\right]^{-1}}$$

Avec R_∞ = 1,097.10^7 m^{-1}

ObjectifPass MARSEILLE

Le système absorbe un rayonnement électromagnétique, ce qui provoque un **changement de niveau d'énergie**.

La variation de l'énergie de l'atome d'hydrogène sera égale à $E_0 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$.

De manière générale, pour un atome donné, les raies d'émissions se superposent aux raies d'absorption, c'est ce qu'on appelle la loi du rayonnement de Kirchhoff, c'est le phénomène de renversement des raies du sodium.

Le spectre d'émission va présenter des **raies spectrales** se confondant avec des **raies d'absorption** ce qui témoigne des transitions électroniques des atomes et qui amène à avoir un aspect inversé. C'est défini par la loi de Kirchhoff, c'est-à-dire un renversement des raies d'absorptions et d'émissions.