

# **Spectroscopie**

**05-09-2023**

**Cours 1**

**Gérald Guérin**

**Département de Science et ingénierie des  
Matériaux  
(Campus Xuhui, local 317A, bâtiment 1)**

**Ce cours est basé (entre autres) sur les notes de**

**Professeur Didier Hauchard**



**École Nationale Supérieure de  
Chimie de Rennes**

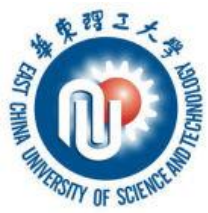
**Professeur Sébastien Peralta**



**Université de Cergy-Pontoise**

# Code QR



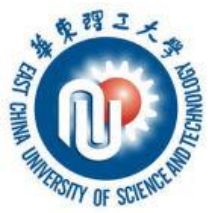


# **INTRODUCTION**

**RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE**

**INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE**

**DIFFERENTS TYPES D'ANALYSES  
SPECTROSCOPIQUES**



## I – Introduction

## II- Rayonnement électromagnétique

## III- Interactions rayonnement/matière

### 1) Sources de rayonnement électromagnétique

### 2) Transitions spectrales

### 3) Spectres atomiques et moléculaires

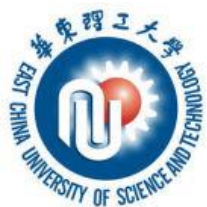
## III- Différents types de spectroscopies

### 1) Spectrophotométries atomiques

- absorption atomique
- émission atomique
- émission par plasma
- émission par arc ou étincelle

### 2) Spectroscopies moléculaires

- d'absorption (IR, UV, RMN, RPE, microonde, Raman)
- d'émission (spectrofluorimétrie, fluorescence X)



## IV-Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis.)

### 1) Introduction

- absorption dans l' UV – Vis- variation d'énergie électronique
- différentes zones spectrales
- analyse qualitative et quantitative

### 2) Absorption d'un rayonnement monochromatique loi de Beer-Lambert-Bouguer

### 3) Origine des structures de bandes des spectres d'absorption UV - Visible

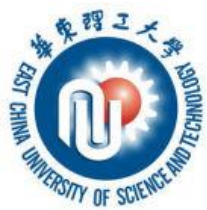
### 4) Origine des absorptions en liaison avec les orbitales moléculaires (OM)

### 5) Différentes transitions électroniques

- effets dûs à la substitution sur le chromophore
- effets dûs aux solvants
- effets dûs à la conjugaison

### 6) Effets sur les alcènes

### 7) Effets sur les composés carbonylés



**8) Composés aromatiques et effets de la substitution**

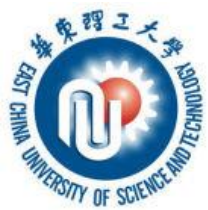
**9) Transitions électroniques des composés métalliques**

**10) Applications de la spectrométrie UV – Vis.**

- analyse qualitative
- analyse quantitative :
- dosages
- détection UV - Visible (chromatographie)
- cinétique
- détermination de  $pK_a$  - points isobestiques

**11) Mise en œuvre de la spectrophotométrie UV-Vis.**

- appareillages
- échantillons
- cuves



## IV-Spectroscopie Infrarouge (IR)

### 1) Principe

### 2) Historique

### 3) Théorie

#### a) modèle simple de la molécule biatomique

- approximation harmonique
- modèle anharmonique

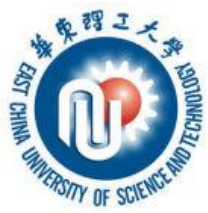
#### b) modèle pour les molécules triatomiques

#### c) modes normaux pour molécules plus complexes

### 4) Différents types de vibrations

- molécules simples (triatomiques)
- molécules polyatomiques plus complexes



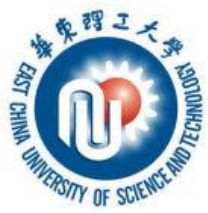


5) Interprétation des spectres IR

6) Mise en œuvre de la spectroscopie IR

- appareillages
- cellules
- conditionnement de l'échantillon

7) Applications



# INTRODUCTION

## Un peu d'histoire

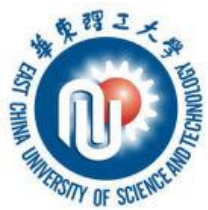
### Et lux facta est

#### La théorie ondulatoire 'classique' de la lumière

La lumière est une **onde électromagnétique** qui se déplace à une vitesse déterminée.

Galilée ~ 1620 a été le premier à le suggérer.

Roemer ~ 1676 a permis d'obtenir la première estimation de la vitesse de la lumière grâce à ses mesures des éclipses de lunes de la planète Jupiter.



# INTRODUCTION

## Théorie de Maxwell (1873)

### James Clerk Maxwell (Écosse)

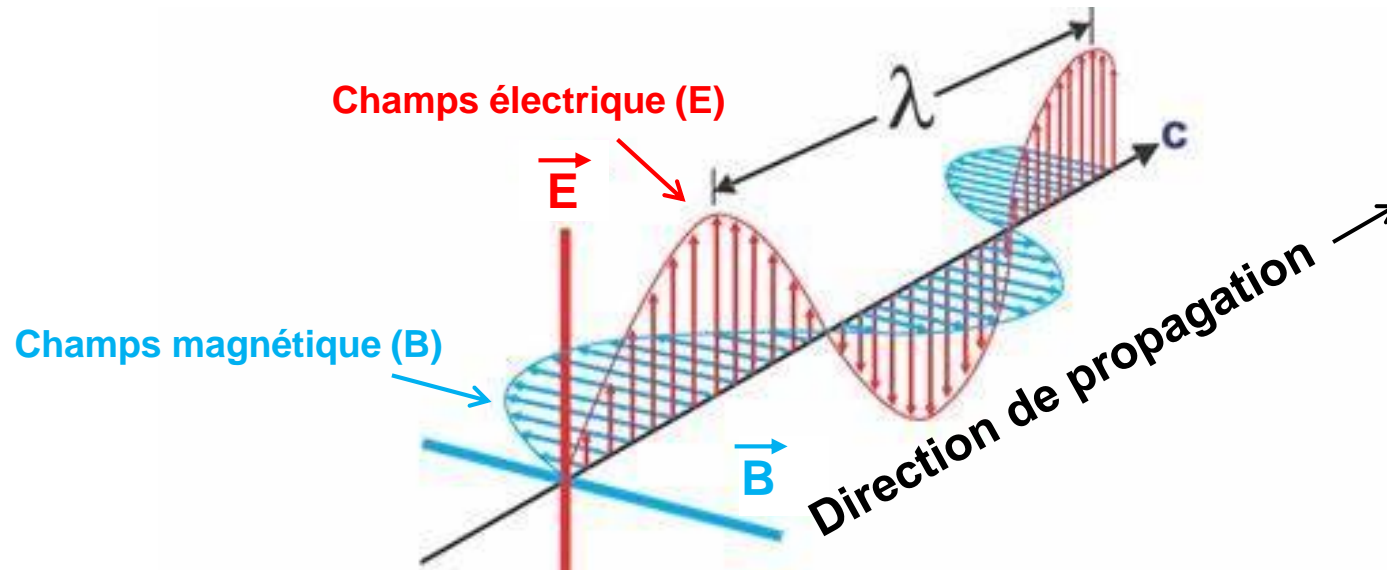
La théorie de Maxwell combine les propriétés électriques et magnétiques de la lumière.

Ondes électriques et magnétiques se propagent dans le vide à une vitesse déterminée, *i.e.*, la vitesse de la lumière,  $c$  :

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Les champs **électriques** et **magnétiques** sont **perpendiculaires** l'un à l'autre et **perpendiculaires** à la direction de propagation de la lumière.

# INTRODUCTION



$\lambda$  longueur d'onde (une distance).      unité:      nanomètre:  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$   
Angström:  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$

$\nu$  fréquence de l'oscillation ou le nombre d'oscillations par seconde.      unité:  $\text{s}^{-1}$  ou Hz

## Théorie de Maxwell (suite)

Equations mathématiques décrivant les champs électrique (E) et magnétique (H) de la lumière :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \left[ 2\pi \left( \nu t - \frac{\mathbf{x}}{\lambda} \right) \right]$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \cos \left[ 2\pi \left( \nu t - \frac{\mathbf{x}}{\lambda} \right) \right]$$

$\mathbf{E}_0$  : amplitude maximale du champ électrique

$\mathbf{B}_0$  : amplitude maximale du champ magnétique

Relation entre la fréquence et la longueur d'onde:  $\nu = c / \lambda$

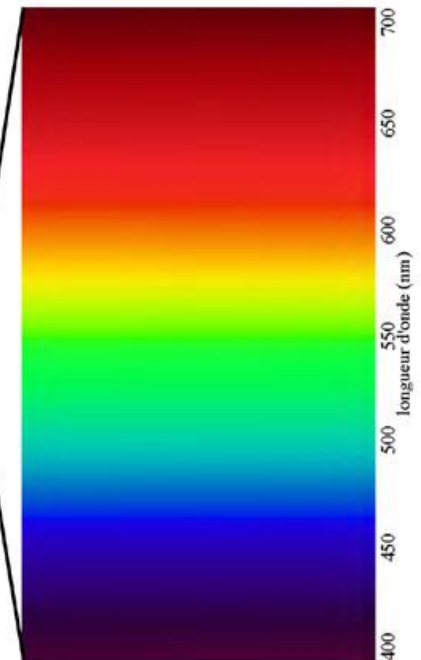
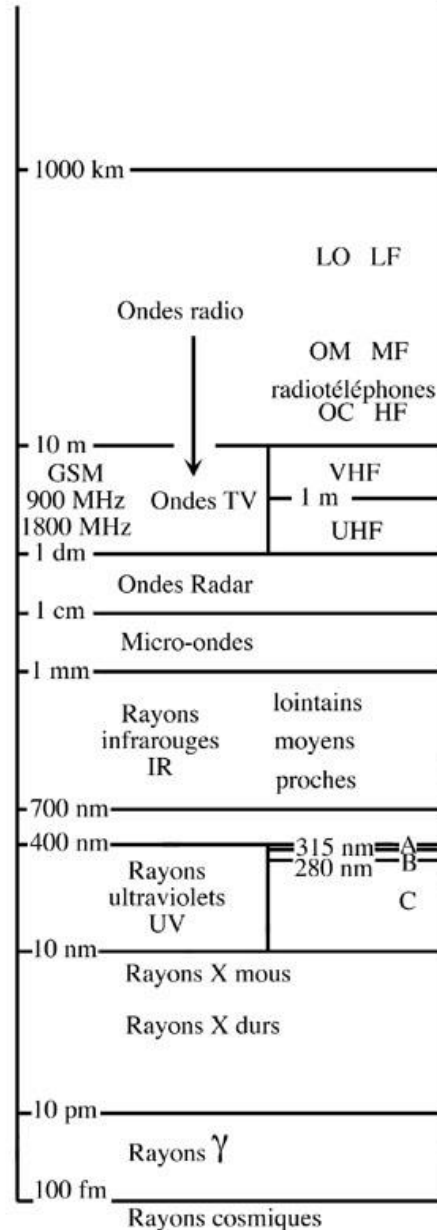
Si  $\lambda = 5000 \text{ \AA} = 500 \text{ nm} = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$

$$\nu = 2.99972458 \times 10^8 \text{ m} / \lambda \quad \Rightarrow \quad \nu = 5.9958 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

# INTRODUCTION

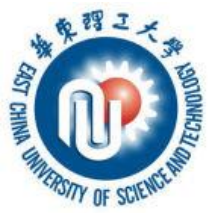
Longueurs d'onde Fréquences

$\lambda$	$\nu$
300 Mm	1 Hz
30 Mm	10 Hz
3 Mm	100 Hz
300 km	1 kHz
30 km	10 kHz
3 km	100 kHz
300 m	1 MHz
30 m	10 MHz
3 m	100 MHz
3 dm	1 GHz
3 cm	10 GHz
3 mm	100 GHz
300 $\mu$ m	1 THz
30 $\mu$ m	10 THz
3 $\mu$ m	100 THz
300 nm	1 PHz
30 nm	10 PHz
3 nm	100 PHz
300 pm	1 EHz
30 pm	10 EHz
3 pm	100 EHz
300 fm	1 ZHz



# INTRODUCTION

	Longueurs d'onde	Fréquences (Hertz)	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )
	Unités usuelles		
Rayons X	10 <sup>-3</sup> - 10 nm	10 <sup>20</sup> - 10 <sup>16</sup>	
UV lointain	10 - 200 nm	10 <sup>16</sup> - 10 <sup>15</sup>	
UV proche	200 - 400 nm	10 <sup>15</sup> - 7.5 10 <sup>14</sup>	50 000 - 25 000
Visible	400 - 750 nm	7.5 10 <sup>14</sup> - 4 10 <sup>14</sup>	25 000 - 13 000
IR proche	0.75 - 2.5 mm	4 10 <sup>14</sup> - 1.2 10 <sup>14</sup>	13 000 - 4 000
IR moyen	2.5 - 50 μm	1.2 10 <sup>14</sup> - 6 10 <sup>12</sup>	4 000 - 200
IR lointain	50 - 1000 μm	6 10 <sup>12</sup> - 10 <sup>11</sup>	200 - 10
Micro-ondes	0.1 - 100 cm	10 <sup>11</sup> - 10 <sup>8</sup>	10 - 10 <sup>-2</sup>
Ondes radio	1 - 1000 m	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>5</sup>	



## La physique en 1900

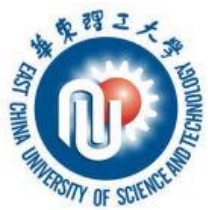
**Théorie atomique:** la matière est constituée d'atomes dont la masse et la charge sont plus ou moins connues.

L'existence de l'**électron** est reconnue, on connaît sa masse et sa charge.

La théorie cinétique des gaz est établie:  $PV=nRT$

Le **tableau périodique** a été développé **empiriquement**, mais les raisons de la périodicité ne sont pas comprises.





# INTRODUCTION

**La lumière est un phénomène ondulatoire !?!**

**Pratiquement toutes les propriétés connues de la lumière peuvent être expliquées par la théorie de Maxwell et les équations ondulatoires**

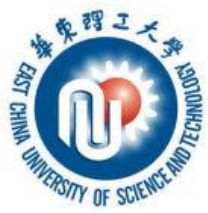
**la réflexion**

**la diffraction** par les surfaces (changement de direction)

**la dispersion** par un **prisme** (différentes couleurs)

**les phénomènes d'interférence**

**...mais il y avait des problèmes...**



## Quels étaient les problèmes de la théorie ondulatoire de la lumière ??

Elle n'a pas pu expliquer deux phénomènes physiques qui pouvaient être mesurés de manière très précise:

1. Le rayonnement du corps noir
2. L'effet photoélectrique

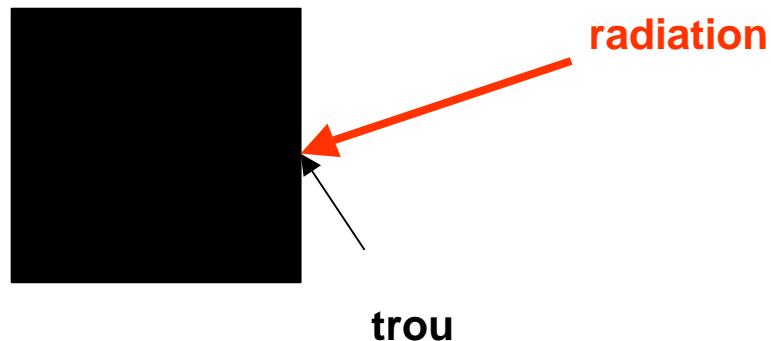
L'explication de ces deux phénomènes a donné naissance à un nouveau domaine des sciences: **La mécanique quantique**

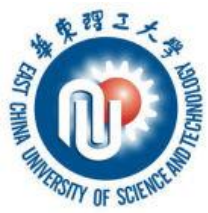
## Le corps noir

La couleur ( $\lambda$ ) de la lumière émise par un corps chauffé dépend de la température du corps et ne dépend pas de sa composition chimique

Imaginez une substance qui absorbe toutes les fréquences de radiation, elle semblerait noire

Corps noir défini par Kirchhoff (1859)





## La loi de Rayleigh

A partir de la théorie ondulatoire de la lumière et de l'équipartition de l'énergie, Rayleigh trouve la loi:

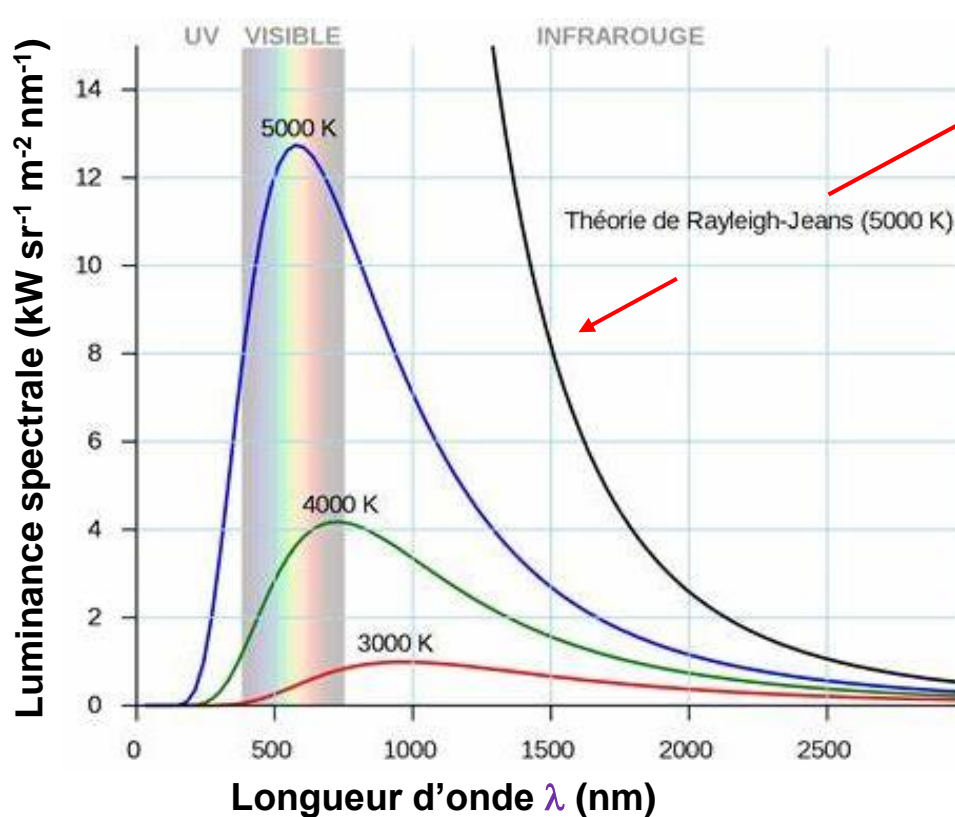
$$E_{\lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT \quad k: \text{constante de Boltzmann}$$

Mais expérimentalement  $E$  n'est pas une fonction monotone de  $\lambda$

L'équation de Rayleigh n'explique pas la “catastrophe de l'ultraviolet”

## Le corps noir: résultats expérimentaux et théories

Densité d'émission ( $\rho_v$ ) de la lumière émise par un corps noir chauffé à différentes températures (T)



$$\frac{8\pi}{\lambda^4} kT$$

L'équation ne modélise pas la distribution des longueurs d'onde émises

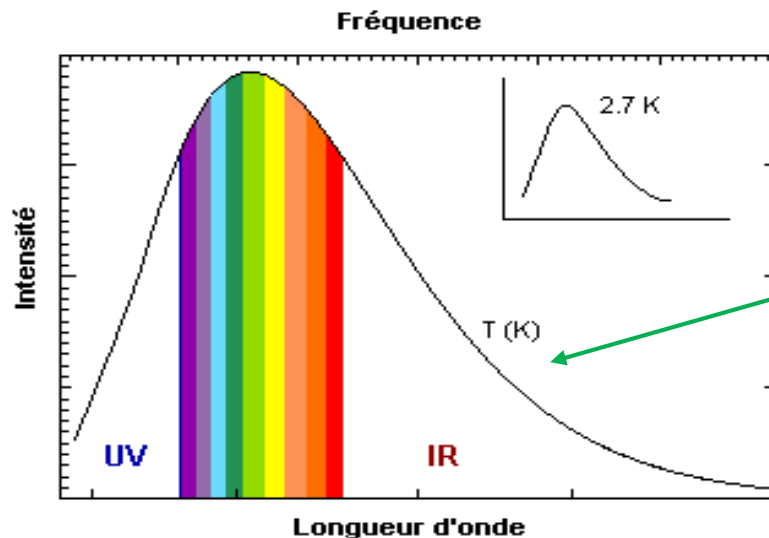
sr  
steradian

## Courbe de Planck du rayonnement solaire (T = 5800 K)

Planck suppose que les parois du corps noir sont formées d'une infinité d'oscillateurs linéaires.

Chaque oscillateur peut absorber ou émettre de l'énergie, mais seulement par **quantités discrètes** appelées **quanta**, chaque quantum d'énergie étant fonction de la fréquence.

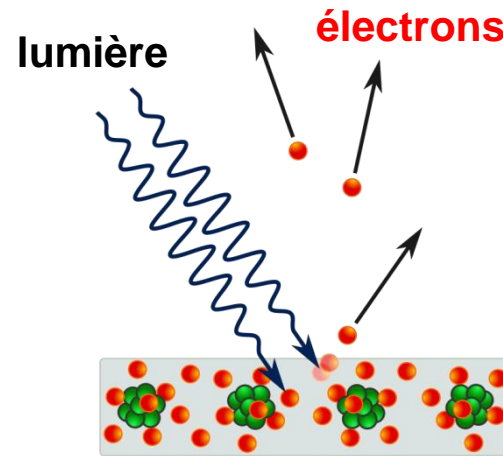
Chaque quanta émettant avec sa fréquence propre de façon à pouvoir recouvrir tout le domaine spectral.



$$E_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]}$$

## Effet photoélectrique

Au-dessus d'une fréquence de seuil, un matériau illuminé par une source lumineuse émet des électrons.



Le **nombre d'électrons** émis dépend de **l'intensité de la source lumineuse**, tandis que leur **vitesse** dépend de la **fréquence**.

L'émission photoélectrique est **quasi instantanée** (moins de  $10^{-9}$  s après l'éclairage).

## Effet photoélectrique

Einstein remarque que l'effet photoélectrique ne peut être expliqué qu'en considérant l'approche de Planck.

Ces oscillateurs pouvant absorber ou émettre de l'énergie par **quanta** seront appelés « **photons** » par Gilbert Newton Lewis.

Un **électron est éjecté** si un photon possède une énergie suffisante  $\Rightarrow$  processus quasi instantané.

**L'énergie des photons dépend de leur fréquence** ( $E = h\nu$ ), ce qui explique la fréquence de seuil observée.

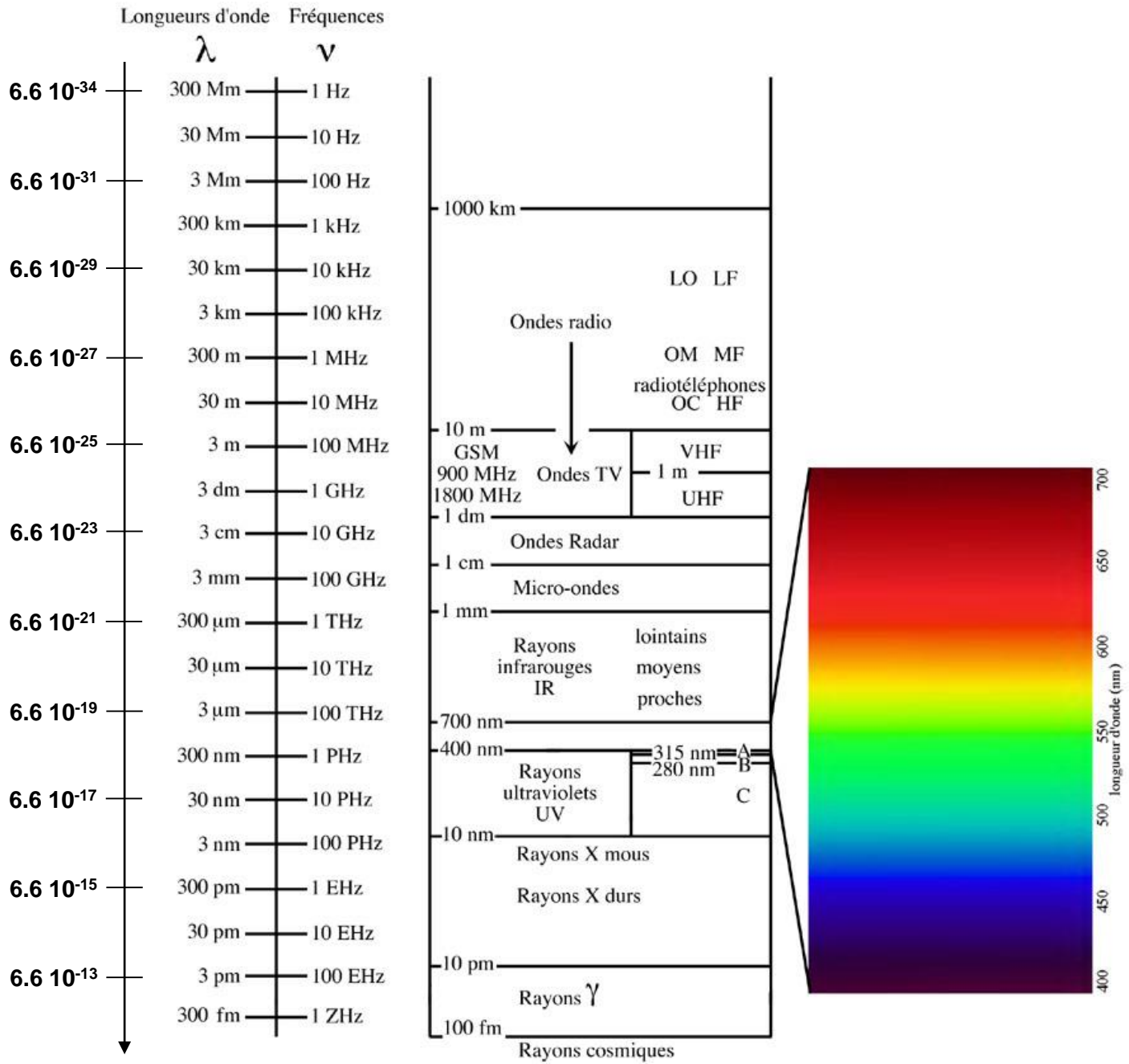
**Le nombre de photons est relié à l'intensité lumineuse**: plus l'intensité lumineuse augmente, plus le nombre de photons absorbés accroît et **plus il y a d'électrons éjectés**.

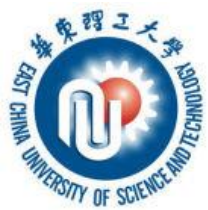


# INTRODUCTION

Énergie  
(Joules)

$$E = h \nu$$





## Sources du rayonnement électromagnétique

### a) Sources continues

- ⇒ Sources incandescentes (ex: corps noir)
- ⇒ Décharges électriques dans un gaz à pression relativement élevée.  
(ex : lampe à hydrogène, au deutérium ou à arc au xénon)

### b) Sources discontinues

- ⇒ Décharges électriques dans un gaz contenant des atomes libres  
telle qu'une vapeur métallique ou un gaz rare sous pression réduite
- ⇒ Excitation par phénomène thermique d'atomes libres  
(flamme haute température, plasma)

### c) Sources LASER\*

- ⇒ Source de radiations monochromatique, lumière cohérente de forte énergie

\* Light Amplificated Stimulated Emission Radiation

# Sources de rayonnements électromagnétiques

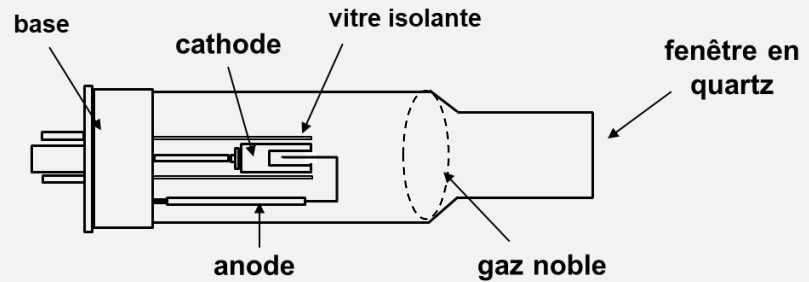
**flamme**



**plasma**



**lampe à cathode creuse**



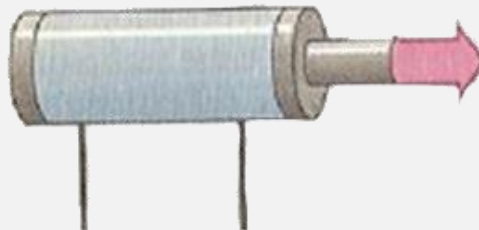
**étincelle**



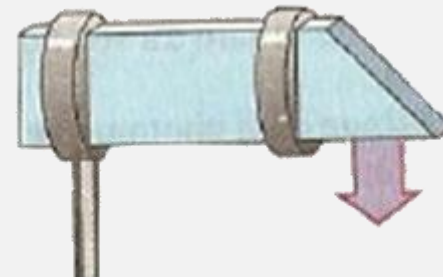
**arc**



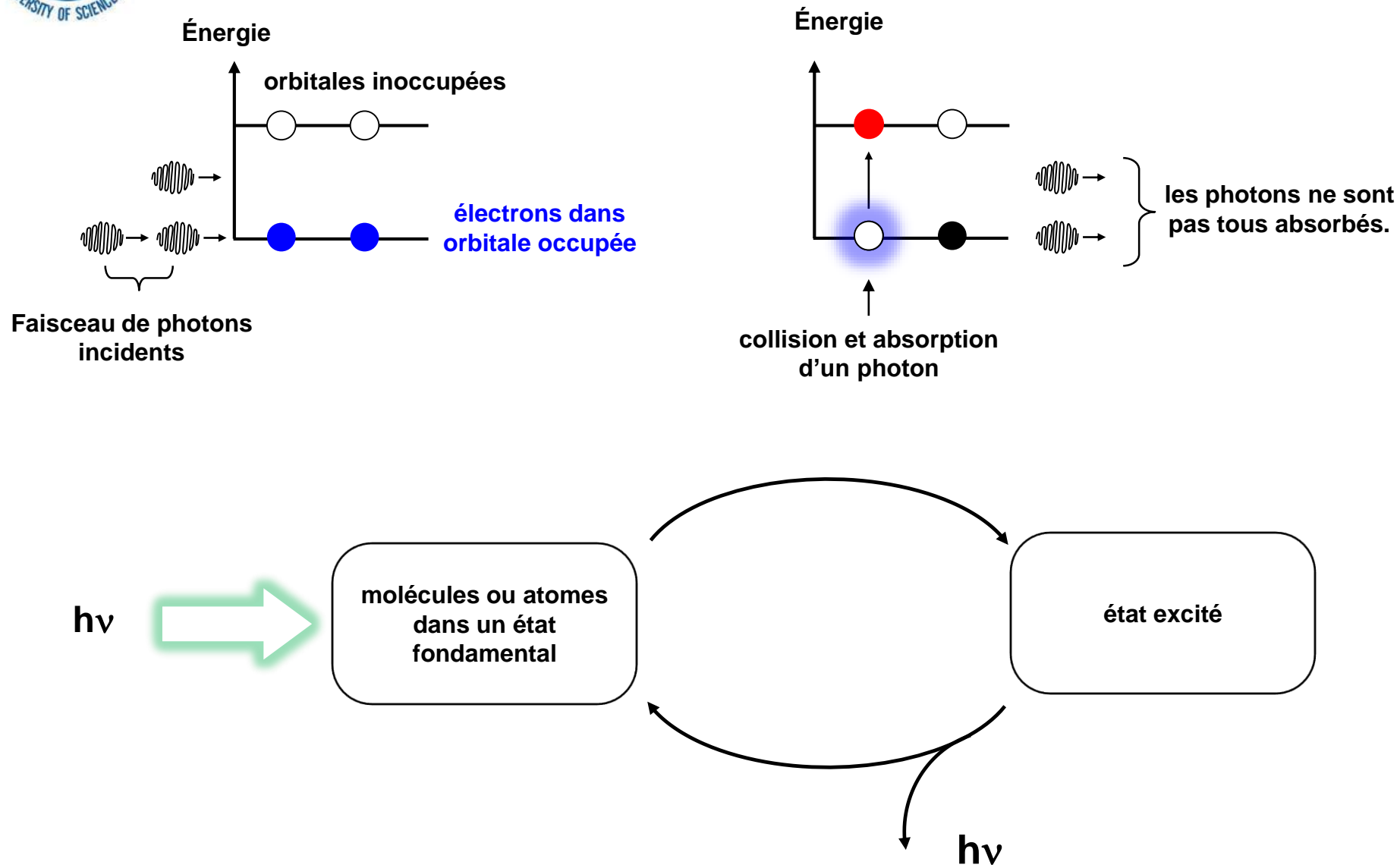
**laser**



**rayonnement X**



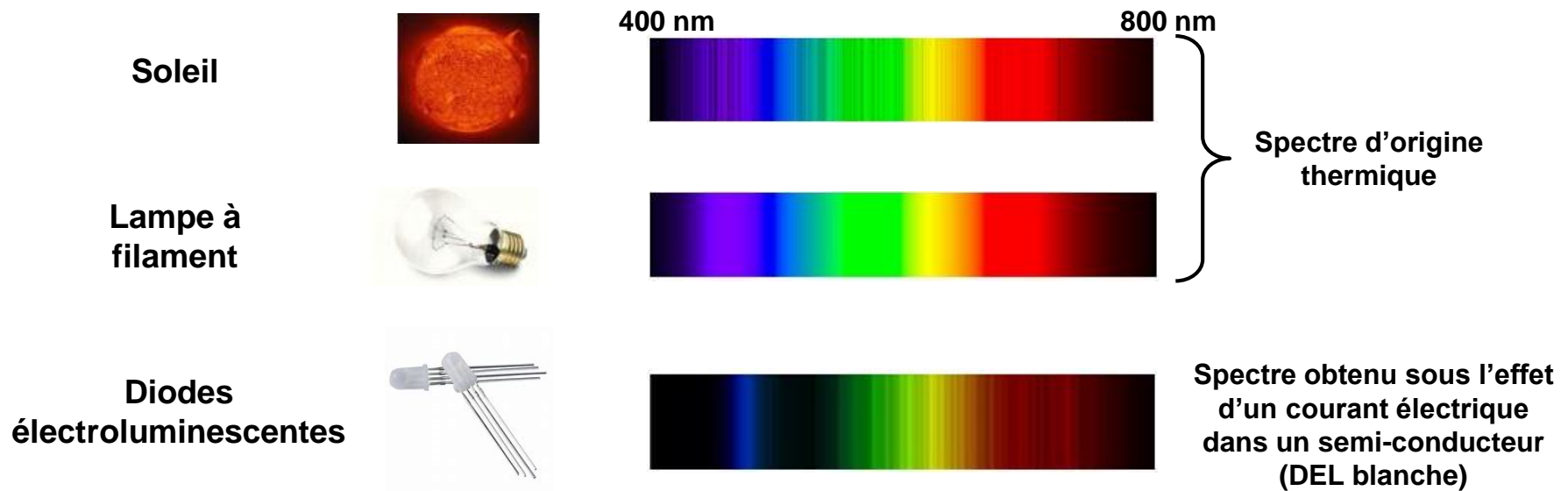
# Transitions spectrales



Un spectre est issu de la décomposition par un système dispersif (prisme, réseau) d'une lumière quelconque en une suite continue ou discontinue de radiations distinctes par leur longueur d'onde (radiations monochromatiques ).

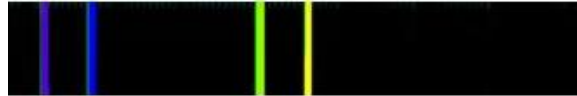
## Spectres continus :

Différentes radiations monochromatiques infiniment nombreuses et rapprochées.



## Spectres discontinus :

Lampe à vapeur  
de mercure (Hg)

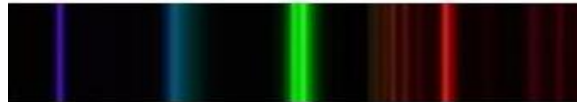


Spectre obtenu par émission stimulée de mercure gazeux

Lampe  
fluorescente



435.8 nm



Les lampes fluos et tubes néons contiennent du mercure gazeux et ont des parois recouvertes d'une poudre fluorescente qui réémet dans le visible quand elle est excitée par la lumière UV.

Laser



632.8 nm

Dans une des deux parties d'un laser (la cavité optique), les photons font des allers-retours entre deux miroirs

Lampe à sodium  
(Na)



Spectre monochromatique obtenu par décharges électriques dans un gaz.

# Spectres atomiques

⇒ nombre restreint de radiations émises ou absorbées dans un intervalle donné de longueur d'onde.

⇒ spectre de raies

