

CHAPITRE 6 : SPECTROSCOPIE U.V. – VISIBLE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Novembre 2016

I. Généralités

1. Spectre d'absorption

- Lorsqu'elle traverse une substance autre que l'air ou le vide, la lumière blanche est modifiée en termes de composition.
- En effet, une substance donnée va absorber une partie de la lumière blanche, c'est-à-dire dans un certain intervalle de longueur d'onde.
- Ainsi, toutes les radiations incidentes sur une substance colorée transparente (solution par exemple) ne ressortent pas de la substance.

Règles générales

- Une solution est colorée si elle吸 une partie des radiations de la lumière blanche.
- La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.
- Deux couleurs sont dites couleurs complémentaires si leur superposition donne du blanc par synthèse additive.

I. Généralités

2. Interaction entre le rayonnement électromagnétique U.V.–Visible et une molécule organique

- Les rayonnements ultra-violets ont des longueurs d'onde comprises entre 10 nm et 400 nm.
- Pour des raisons d'opacité de l'air, la spectroscopie U.V.–Visible utilise des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 190 nm.
- L'absorption des rayonnements concernés se traduisent par des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires (niveaux d'énergie des molécules).
- Ces absorptions donnent lieu à des bandes assez larges dans les spectres.

Définitions :

- Un **groupement chromophore** est un groupe d'atomes responsable d'une absorption de rayonnement (liaisons conjuguées la plupart du temps).
- Un **groupement auxochrome** est un substituant lié à un groupe chromophore et qui modifie la longueur d'onde du maximum d'absorption.

II. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

1. Constitution de l'appareil

- Un **système dispersif** (prisme ou réseau) permet de décomposer la lumière blanche produite par une source.
- Un **monochromateur** permet de sélectionner une longueur d'onde précise à partir de la lumière blanche produite par une source.
- Un **capteur de lumière** (barrette CCD) permet de mesurer l'intensité lumineuse correspondant à la longueur d'onde choisie par le monochromateur.

II. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

2. À quoi sert le spectrophotomètre ?

- Il permet de déterminer la nature des constituants d'une solution par analyse spectrale.
- Pour une longueur d'onde fixée, il permet de quantifier la quantité de lumière que laisse passer l'échantillon, ce qui donne accès à la concentration de celui-ci.

ATTENTION

Les mesures effectuées doivent tenir compte de la lumière éventuellement absorbée par le solvant utilisé pour la solution. Les mesures se feront donc toujours par rapport à une référence (cuve de solvant pur). On dit qu'il faut avant toute chose faire un blanc.

II. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

3. Que mesure le spectrophotomètre ?

- Soient I l'intensité lumineuse ayant traversé l'échantillon et I_0 l'intensité lumineuse ayant traversé la référence.
- Pour une longueur d'onde donnée, le spectrophotomètre donne la mesure d'une grandeur appelée **ABSORBANCE**, notée A , sans unité telle que :

Définition de l'absorbance :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

- Remarque : si I diminue, l'absorbance A augmente : plus la solution absorbe la lumière, plus l'absorbance est grande !

III. Loi de Beer-Lambert

1. Paramètres dont dépend l'absorbance

- la longueur d'onde λ ;
- la longueur ℓ de solution traversée par la lumière ;
- la concentration c de la solution ;
- La relation entre l'absorbance A et la concentration c en espèce colorée est appelée **Loi de Beer-Lambert**.

III. Loi de Beer-Lambert

2. Expression de la loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot c$$

- A : absorbance de l'échantillon (sans unité)
- ℓ : épaisseur de solution traversée (1 cm par convention)
- c : concentration de la solution en espèce colorée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- ϵ : coefficient d'extinction molaire qui dépend, pour une espèce colorée donnée, du solvant, de la température et de la longueur d'onde (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

III. Loi de Beer-Lambert

3. Utilisation de la loi de Beer-Lambert

- Cette loi permet d'accéder à la concentration d'une solution en espèce colorée par étalonnage.
- Si une réaction chimique produit ou consomme une espèce chimique colorée, il est possible de suivre, au cours du temps, comment l'avancement de la réaction évolue.
- Si plusieurs espèces colorées sont dissoutes dans la solution, l'absorbance de la solution est la somme des absorbances dues à chaque espèce colorée; il y a donc additivité des absorbances :
$$(A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots = \epsilon_1 \cdot \ell \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot \ell \cdot c_2 + \epsilon_3 \cdot \ell \cdot c_3 + \dots)$$
- Lors d'une étude faisant appel à la spectrophotométrie U.V.-Visible, on se placera en général à la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce concernée (ou à son voisinage).

EXERCICES POUR LE LUNDI 16/11/2015

EXERCICES PP122-129 n°7, 15, 26

CORRECTION DES EXERCICES

Exercice P63 n°13

- a. L'onde réfléchie est émise par la balle en mouvement dans le référentiel d'étude. Par conséquent, cette onde est sujette à l'effet Doppler et sa fréquence sera décalée par rapport à celle de l'onde incidente.
- b. D'après la relation $\Delta f = -\frac{2v}{c} \cdot f$, on a :
$$v = -\frac{c}{2} \cdot \frac{\Delta f}{f} = -\frac{3,00 \cdot 10^8 \times (-13,0 \cdot 10^3)}{2 \times 24,7 \cdot 10^9} = 56,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 202 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}.$$
- c. Δf est négatif car la fréquence perçue pour l'onde réfléchie est inférieure à la fréquence de l'onde incidente : en effet, la balle s'éloigne du récepteur dans ce cas.

CORRECTION DES EXERCICES

Exercice P65 n°15

- a. Relation entre la longueur d'onde, la célérité et la période d'une onde : $\lambda = c \cdot T$
- b. Si la source s'éloigne dans la direction de visée à la vitesse v , la distance qu'elle aura parcouru pendant la durée T sera : $d = v \cdot T$.

Comme la source s'éloigne de l'observateur, la distance parcourue par l'onde en une période T pour l'observateur est la longueur d'onde λ' perçue par l'observateur, soit : $\lambda' = \lambda + d = c \cdot T + v \cdot T = (c + v) \cdot T$

CORRECTION DES EXERCICES

Exercice P67 n°23

- a. Dans ce cas, le récepteur est immobile dans le référentiel 1 d'où $v_R = 0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et l'émetteur se déplace dans le même sens que l'onde d'où $v_E = \frac{90}{3,6} = 25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et par suite : $f_R = \frac{v}{v - v_E} \cdot f_E = \frac{340}{340 - 25} \times 400 = 430 \text{ Hz}$
- b. Dans ce nouveau cas, le récepteur est toujours immobile dans le référentiel 1 d'où $v_R = 0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et l'émetteur se déplace dans le sens inverse du sens de propagation de l'onde d'où $v_E = -\frac{90}{3,6} = -25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et par suite :
$$f_R = \frac{v}{v - v_E} \cdot f_E = \frac{340}{340 + 25} \times 400 = 370 \text{ Hz}$$
- c. La variation relative de fréquence est de $\frac{\Delta f}{f_E} = \frac{30}{400} = 7,5\%$ ce qui est supérieur à la variation relative de fréquence entre deux notes séparées d'un demi-ton. Cette différence est donc bien perceptible.