

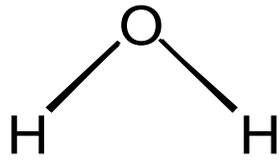
# Chimie Analytique I: Chapitre 14

## Introduction aux méthodes spectroscopiques

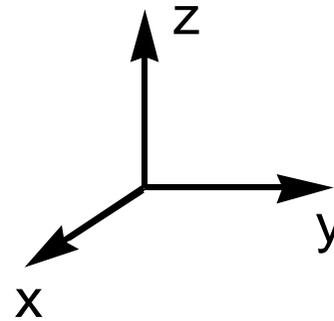
### 14.1 Molécule: Quelles libertés?

Pour une molécule possédant  $N$  atomes, il existe  $3N$  degrés de liberté (de mouvement). C'est dans ces mouvements moléculaires qu'il est possible à une molécule de stocker de l'énergie. Parmi ces degrés de liberté on distingue:

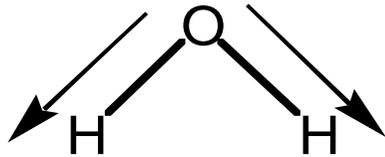
- i) 3 degrés de liberté de translation;
- ii) 2 ou 3 degrés de liberté de rotation;
- iii)  $3N-5$  ou  $3N-6$  degrés de liberté de vibration.



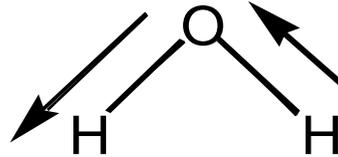
Rotations  
et  
Translations



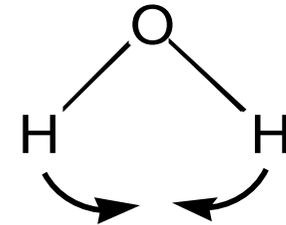
Vibrations ( $3N-6=3$ )



élongation symétrique



élongation asymétrique



cisaillement

**Toute vibration peut être exprimée sous forme d'une combinaison linéaire de ces trois vibrations normales.**

## 14.2 Les transitions électroniques

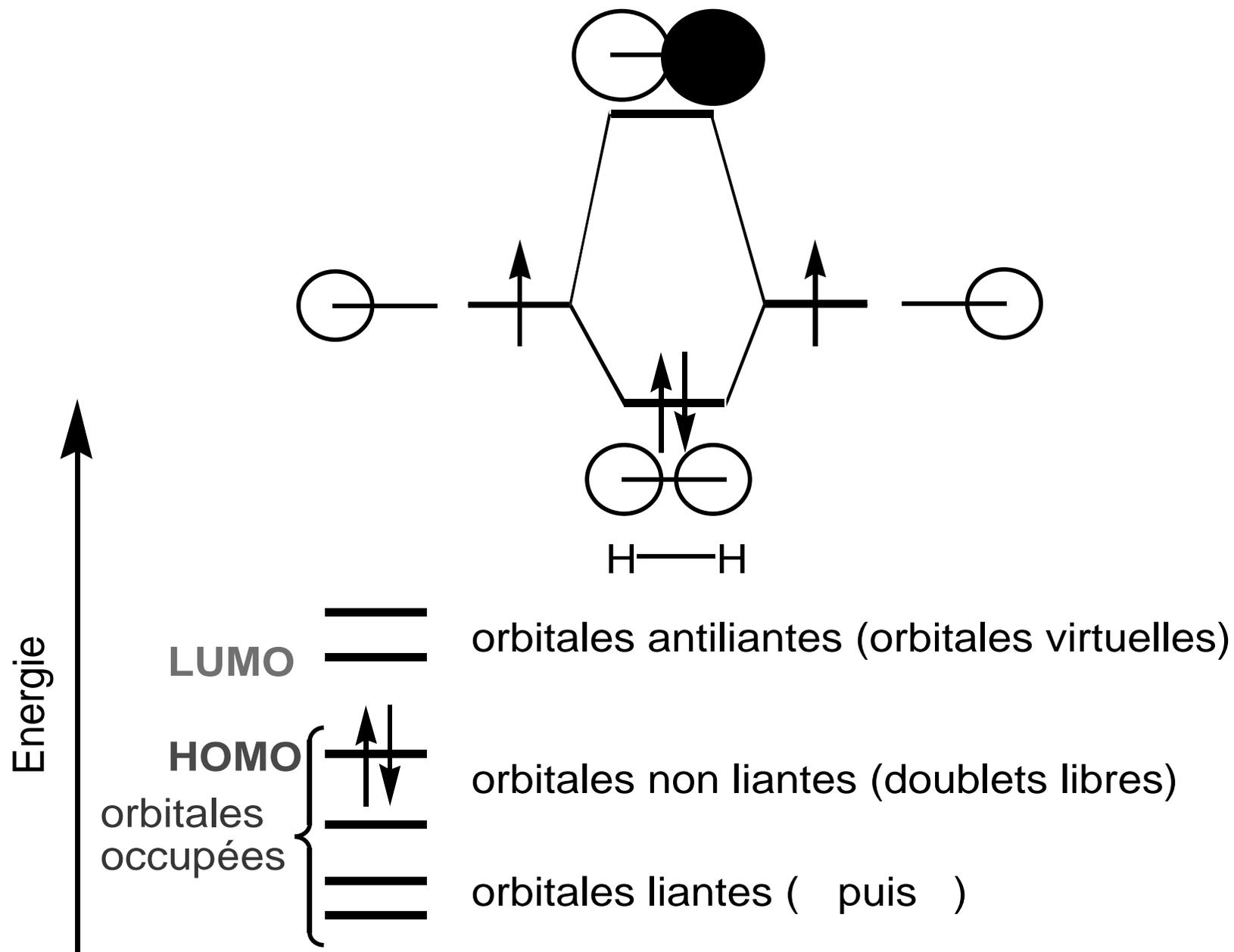
En plus de ces degrés de liberté, une molécule peut stocker de l'énergie dans des transitions électroniques.

A titre d'exemple, considérons l'eau. Cette molécule possède 3 atomes et 6 orbitales atomiques (OA).

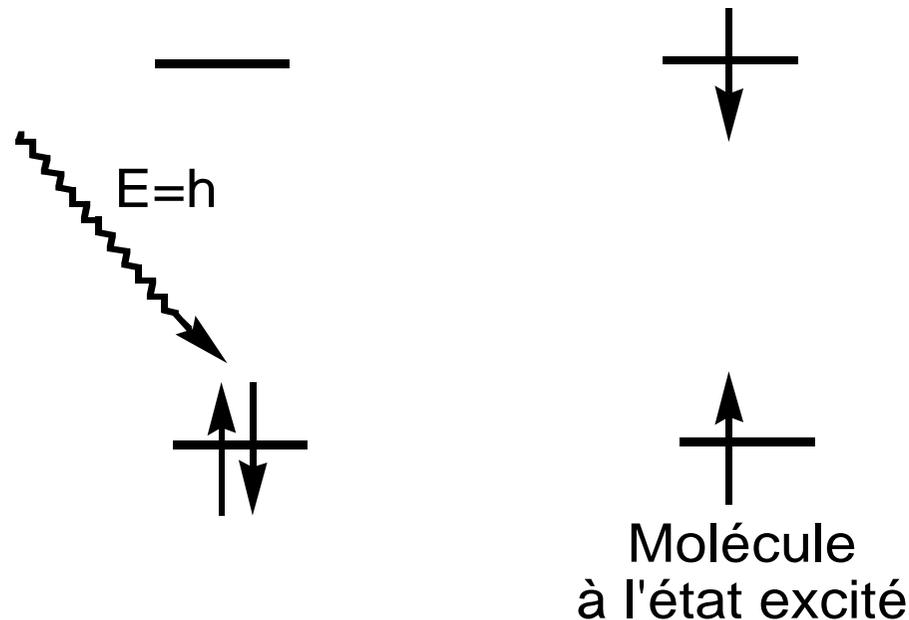
Ces orbitales atomiques forment des combinaisons linéaires qui permettent de décrire les **orbitales moléculaires** (OM) de la molécule d'eau. Il existera donc 6 orbitales moléculaires pour l'eau. Dans ces orbitales moléculaires on place les 8 électrons que la molécule d'eau possède.

6 OM peuvent contenir jusqu'à 12 électrons. Avec seulement 8 électrons, certaines OM seront vacantes (orbitales virtuelles). Ce sont toujours les orbitales les plus hautes en énergie qui sont vacantes à l'état fondamental.

## 14.3 Schéma d'orbitales moléculaires



Si un photon (qui possède la même énergie que la différence d'énergie entre les orbitales occupées et vacantes) frappe une molécule, son énergie est absorbée. Cette énergie permet de promouvoir un électron dans une orbitale virtuelle. Il se produit une transition électronique. Ces transitions se produisent très souvent avec des photons  $200\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$  ( $E=h\nu$ ). La couleur du complexe est la couleur complémentaire de la couleur absorbée par la transition électronique.



## 14.4 Energies relatives des transitions

Il existe donc au moins 4 manières distinctes à une molécule pour stoker de l'énergie:

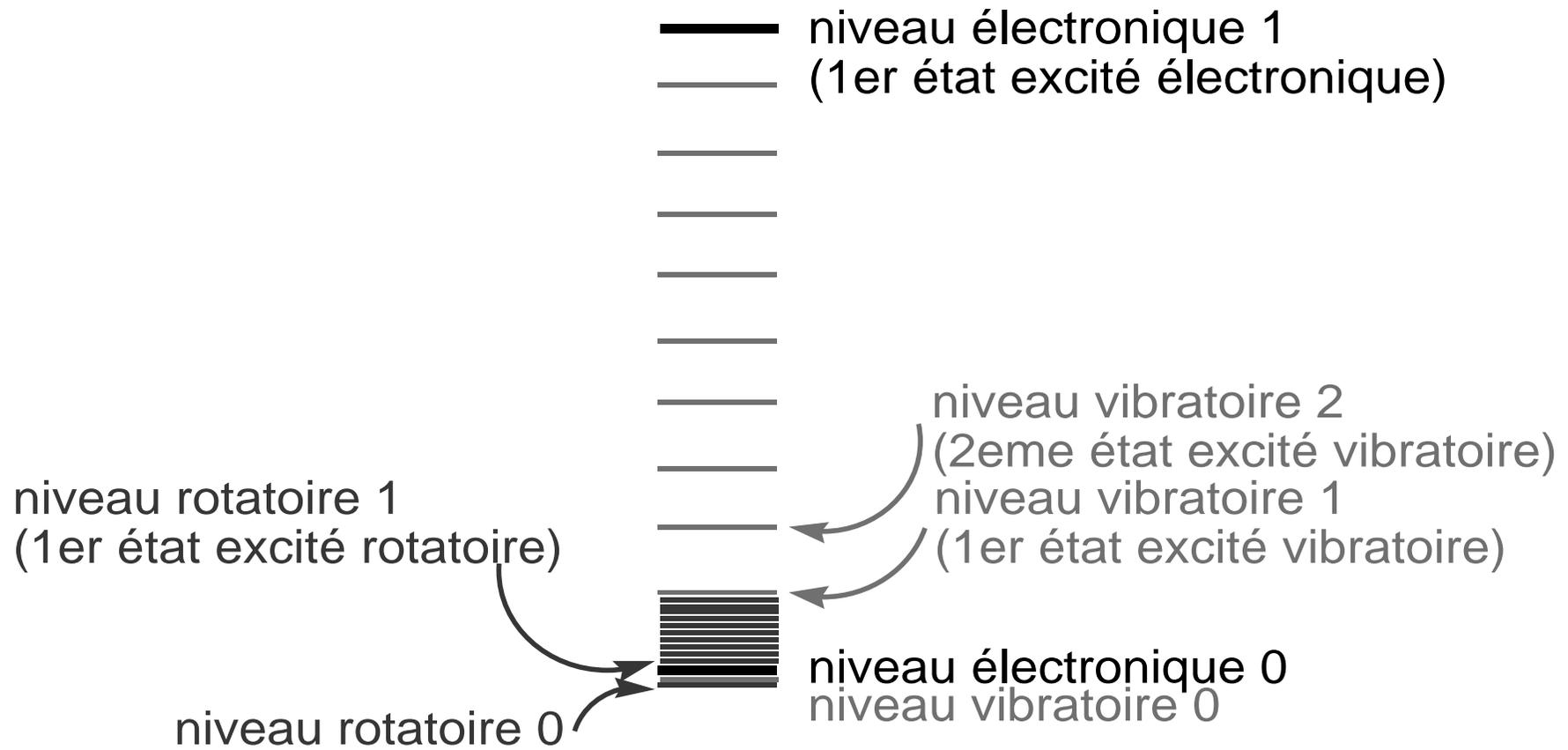
i) translations (3 au total);

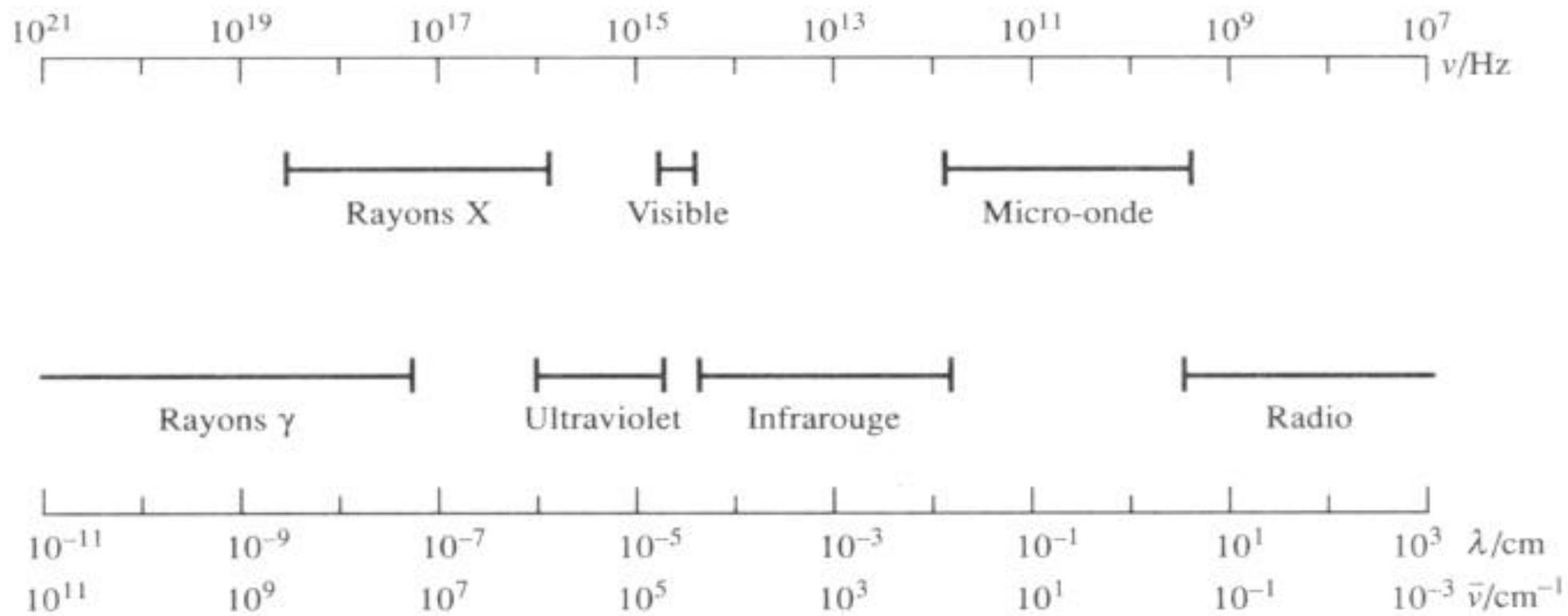
ii) rotations (2 ou 3 au total) (spectroscopie micro-ondes);

iii) vibrations ( $3N-5$  ou  $3N-6$ ) (spectroscopie infra-rouge);

iv) transitions électroniques (spectroscopie UV-visible).

Toutes ces formes d'énergies sont **quantiques**, c'est-à-dire qu'il existe des **niveaux d'énergie discrets** (plutôt qu'un continuum d'énergie tel qu'on l'observe dans le monde macroscopique).





**Figure 22-3**

Les régions du spectre électromagnétique.

**TABLEAU 22-2**

Méthodes spectroscopiques courantes basées sur les rayonnements électromagnétiques

Type de spectroscopie	Domaine usuel de longueur d'onde*	Domaine usuel de nombre d'onde/cm <sup>-1</sup>	Type de transition quantique
Émission de rayons $\gamma$	0,005–1,4 Å	—	nucléaire
Absorption, émission, fluorescence et diffraction de rayons X	0,1–100 Å	—	électron interne
Absorption d'ultraviolet lointain	10–180 nm	$1 \times 10^6$ à $5 \times 10^4$	électrons liants
Absorption, émission et fluorescence dans l'ultraviolet et le visible	180–780 nm	$5 \times 10^4$ à $1,3 \times 10^4$	électrons liants
Absorption d'infrarouge et diffusion Raman	0,78–300 $\mu\text{m}$	$1,3 \times 10^4$ à $3,3 \times 10^1$	vibration-rotation de molécules
Absorption de micro-ondes	0,75–3,75 mm	13–2,7	rotation de molécules
Résonance paramagnétique électronique <sup>†</sup>	3 cm	0,33	spin électronique dans un champ magnétique
Résonance magnétique nucléaire <sup>‡</sup>	0,6–10 m	$2 \times 10^{-2}$ à $1 \times 10^{-3}$	spin nucléaire dans un champ magnétique

\* 1 Å =  $10^{-10}$  m =  $10^{-8}$  cm  
 1 nm =  $10^{-9}$  m =  $10^{-7}$  cm  
 1  $\mu\text{m}$  =  $10^{-6}$  m =  $10^{-4}$  cm

<sup>†</sup>N.d.tr. : En anglais : *Electron Spin Resonance (ESR)*.

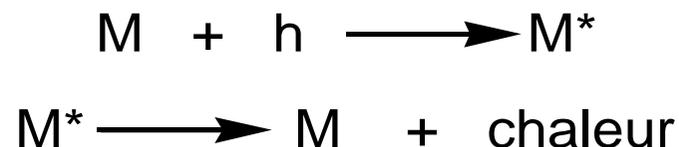
<sup>‡</sup>N.d.tr. : En anglais : *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*.

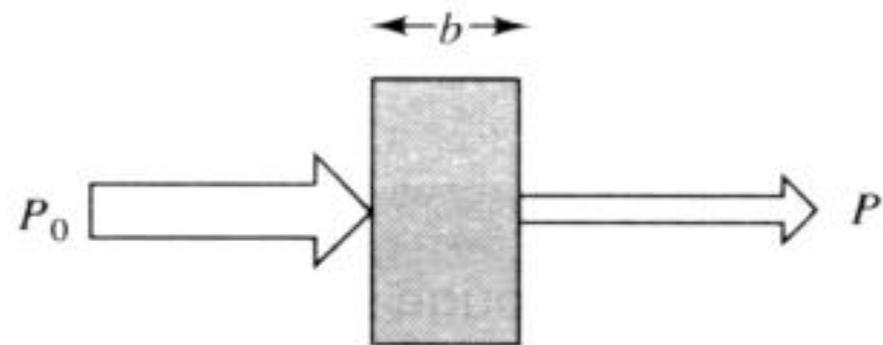
## 14.5 Principe de mesure spectroscopique

Quelle que soit la transition à étudier (translation, rotation, vibration, transition électronique), le principe de mesure est toujours le même. Il s'agit de mesurer l'absorption d'un rayonnement électromagnétique incident (un photon).

Si l'énergie du photon incident est *exactement égale* à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états excités, la molécule absorbe l'énergie du photon et passe à un état excité.

Après un court moment (le plus souvent  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  s), la molécule excitée cède son excès d'énergie sous forme de chaleur et revient à son état fondamental. Ce phénomène de relaxation entraîne une légère augmentation de température du milieu.





Solution absorbante  
de concentration  $c$

$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

## 14.6 Loi de Beer-Lambert

**Définitions:** la **transmittance T** d'une solution est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon. **L'absorbance A** vaut  $\log(1/T)$ .

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Absorbance →  $A$

longueur de la cuvette (cm) →  $b$

concentration (mol·l<sup>-1</sup>) →  $c$

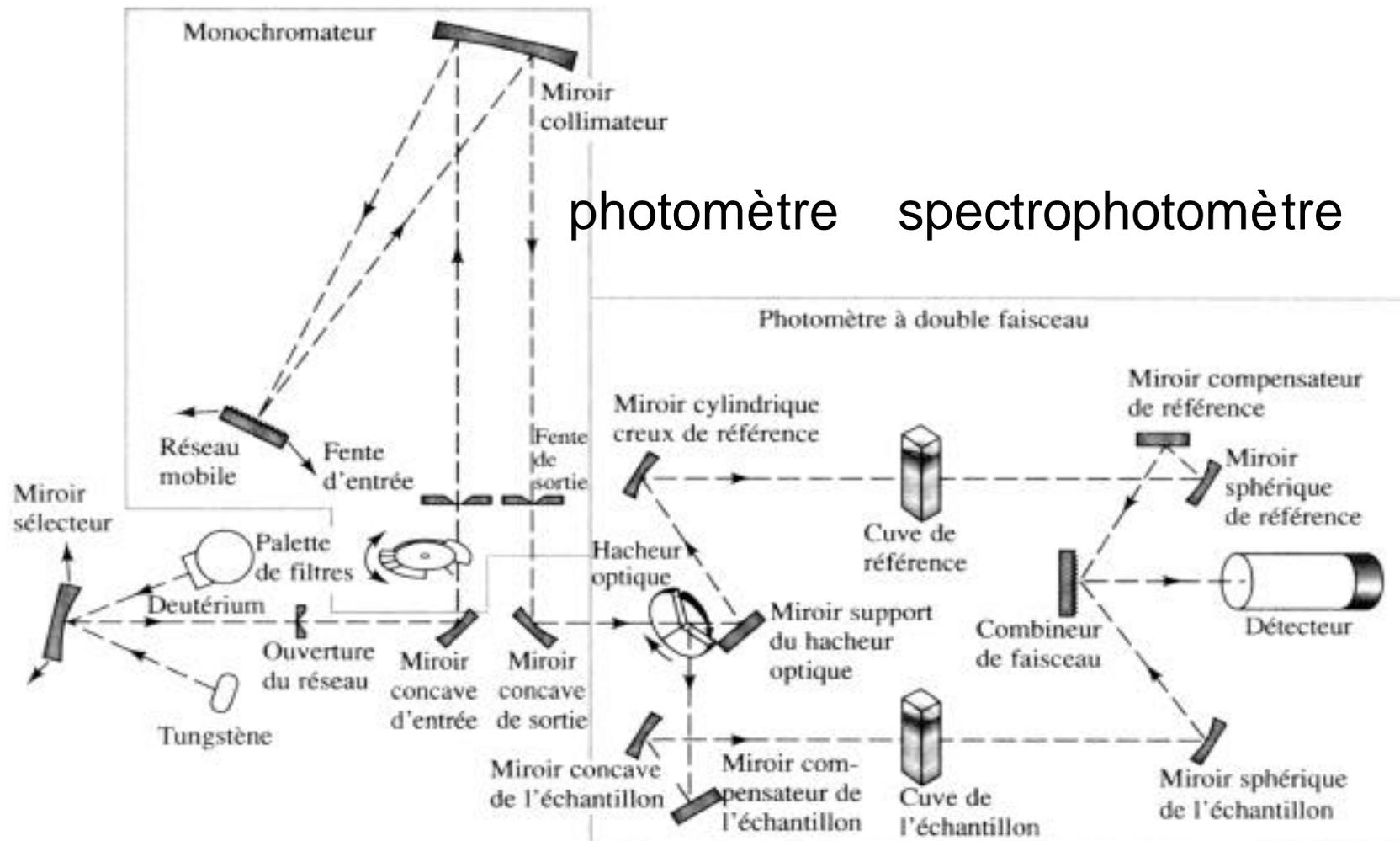
coefficient d'absorption molaire (l·cm<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>) →  $\epsilon$

La loi de Beer-Lambert peut être paraphrasée:

Plus le verre est profond, plus le jus est foncé et plus faible est la quantité de lumière au fond.

<b>Longueur d'onde (nm)</b>	<b>Couleur</b>	<b>Couleur complémentaire</b>
400-435	<b>violet</b>	<b>jaune-vert</b>
435-480	<b>bleu</b>	<b>jaune</b>
480-490	<b>bleu-vert</b>	<b>orange</b>
490-500	<b>vert-bleu</b>	<b>rouge</b>
500-560	<b>vert</b>	<b>pourpre</b>
560-580	<b>jaune-vert</b>	<b>violet</b>
580-595	<b>jaune</b>	<b>bleu</b>
595-650	<b>orange</b>	<b>bleu-vert</b>
650-750	<b>rouge</b>	<b>vert-bleu</b>

## 14-7 Appareillage de mesure d'absorption: principe de base



**Figure 24-9**

Un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau pour l'ultraviolet et le visible ; modèle Perkin-Elmer. (Document de *Coleman Instruments Division*, Oak Brook, IL 50421.)