

Spectroscopie (Doc partie I)

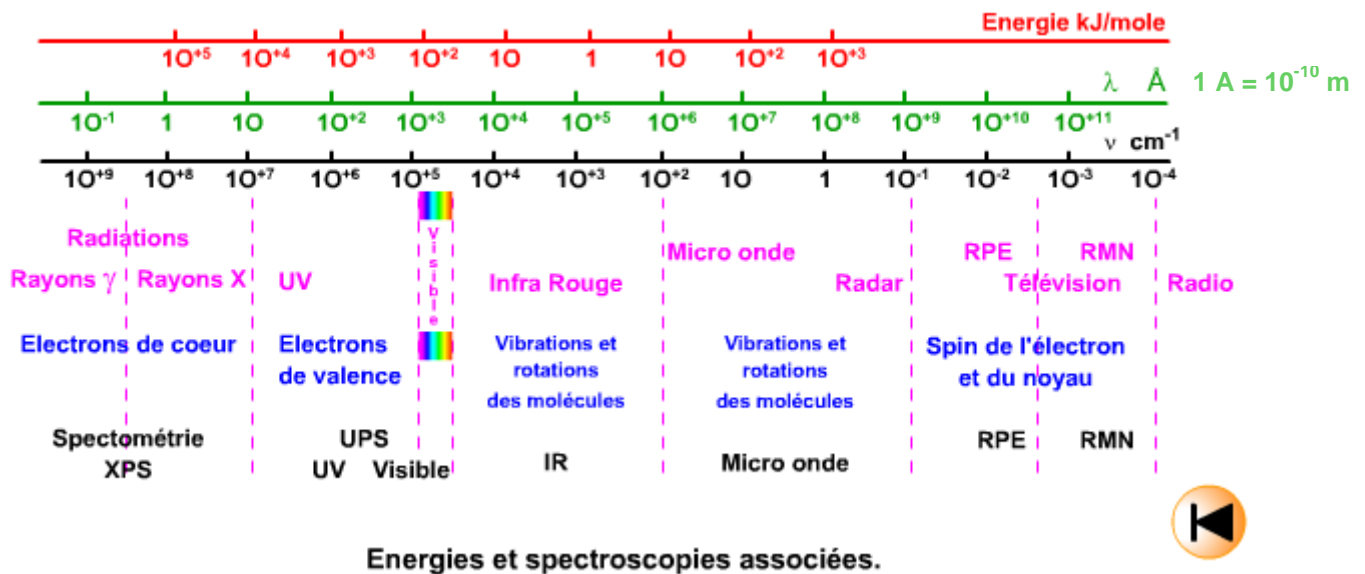
I Définition – Intérêt

- a) Définition : étude des interactions lumière \Leftrightarrow matière
- b) Intérêt : méthodes d'investigation de la matière

II Quantification de l'énergie dans la matière

Absorption	Emission	Relation énergie \Leftrightarrow photon
		$E_{sup} - E_{inf} = h \cdot f = h \cdot \frac{c_0}{\lambda_0} = h \cdot c_0 \cdot \sigma_0$ <p>avec</p> <ul style="list-style-type: none"> h : Constante de Planck = $6,62606876 \times 10^{-34}$ J.s f : fréquence du photon (Hz) σ_0 : nombre d'onde (= $\frac{1}{\lambda_0}$)
$\Delta E = E_{sup} - E_{inf} > 0$ Energie reçue par le système	$\Delta E = E_{inf} - E_{sup} < 0$ Energie libérée par le système (sous forme lumineuse)	c_0 : célérité de la lumière λ_0 = longueur d'onde du photon indice $_0 \Leftrightarrow$ dans le vide !

III Domaine lumière \Leftrightarrow spectroscopie (from «Université en ligne»)



IV Etude expérimentale de l'absorption \Leftrightarrow transmission

- Loi de Beer Lambert

$$I = I_0 e^{-k(\lambda, T) \cdot l \cdot c} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k(\lambda, T) \cdot l \cdot c$$

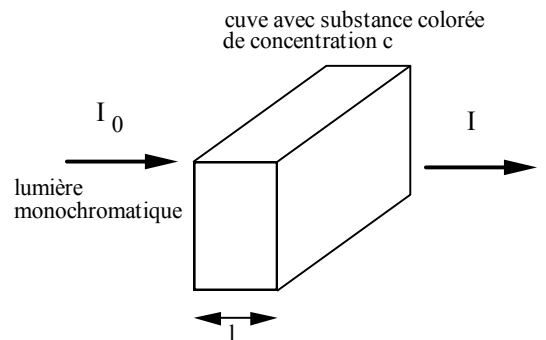
- Grandeurs expérimentales

$$\% \text{ transmission (ou transmittance } T) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$\text{absorption} = 100 - \% \text{ transmission} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100$$

$$A = \text{Absorbance} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \text{ (il s'agit du log décimal)}$$

$$\Rightarrow A = \epsilon_{\lambda, T} \cdot l \cdot [X_i] \quad \text{S'il y a plusieurs espèces absorbantes alors } A = \sum_i A_i = l \cdot \sum_i \epsilon_{i, \lambda, T} \cdot [X_i]$$



V Différentes spectroscopies

1) Spectroscopie UV – Visible

Voir <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-%C3%A0-la-spectroscopie-uv-visible>

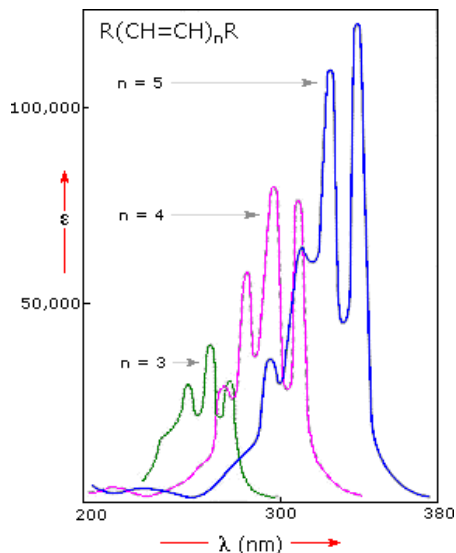
- a) Domaine et allure du spectre : λ_0 de 100 à 800 nm (Rappel : visible 400-800 nm) Spectre : $A = f(\lambda)$
- b) Phénomènes mis en jeu et intérêt
 - Intéressant pour étudier
 - les molécules organiques avec liaisons multiples ou doubles liaisons conjuguées (transition $\pi \Rightarrow \pi^*$)
 - les ions complexes des métaux de transition (transition orbitales d « splitées »)

liaison multiple

Effet de la délocalisation :

la délocalisation (alternance simple \Leftrightarrow double liaison)

- a) diminue ΔE donc λ_0 augmente (effet bathochrome) et on passe du domaine des UV vers le visible
- b) augmente l'absorbance (effet hyperchrome)



Chromophore (dans UV)	Transition	λ_{max} / nm	$\log(\epsilon_{max})$	Polyène conjugué	Formule	λ_{max}	ϵ_{max}	Couleur
Alcène C=C	$\pi-\pi^*$	175	3,0	Ethène	C_2H_4	162	10 000	Incolore
Alcyne $C\equiv C$	$\pi-\pi^*$	180	1,5	Benzène	C_6H_6	180	65000	Incolore
Aldéhyde - Cétone C=O	$\pi-\pi^*$ $n-\pi^*$	180 280	3,0 1,5	Buta-1,3-diène	C_4H_6	217	21 000	Incolore
Acide carboxylique COOH	$n-\pi^*$	205	1,5	Hexa-1,3,5-triène	C_6H_8	258	35 000	Incolore
Nitro NO_2	$n-\pi^*$	271	< 1,0	Octa-1,3,5,7-tétraène	C_8H_{10}	296	52 000	Incolore
				-	$C_{10}H_{12}$	335	118 000	Jaune pâle
				-	$C_{16}H_{18}$	415	210 000	Orange
				-	$C_{22}H_{24}$	470	185 000	Rouge

Application : certains Indicateurs colorés en passant de la forme acide \Leftrightarrow à la forme basique change la délocalisation donc la longueur d'onde d'absorption \Rightarrow changement de couleur.

Exemple : la phénolphtaléine (voir <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ph%C3%A9nolphthal%C3%A9ine>)

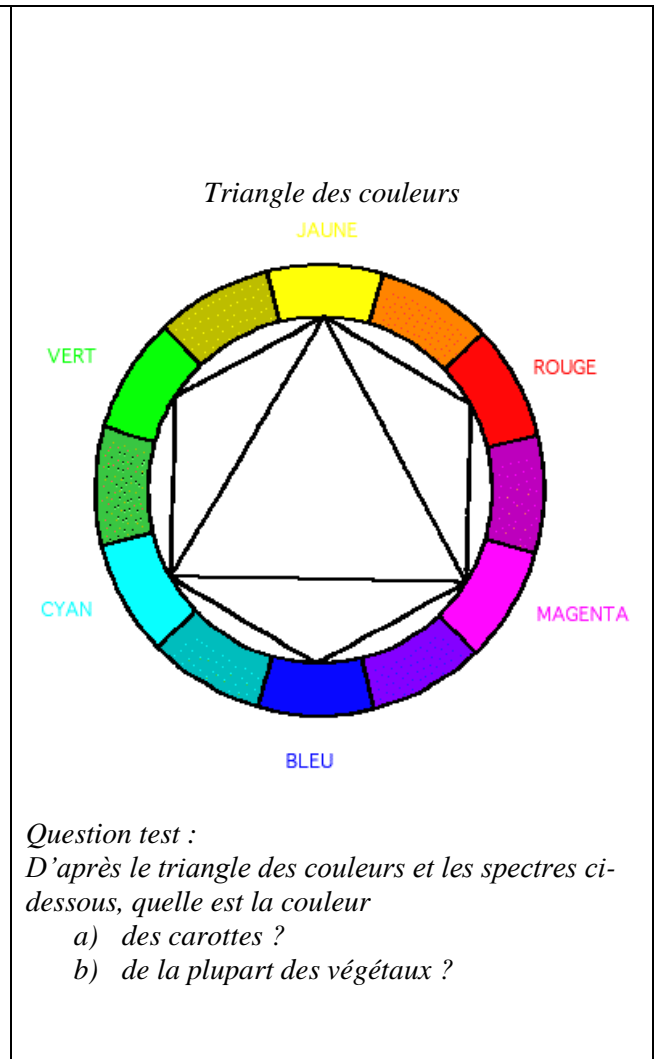
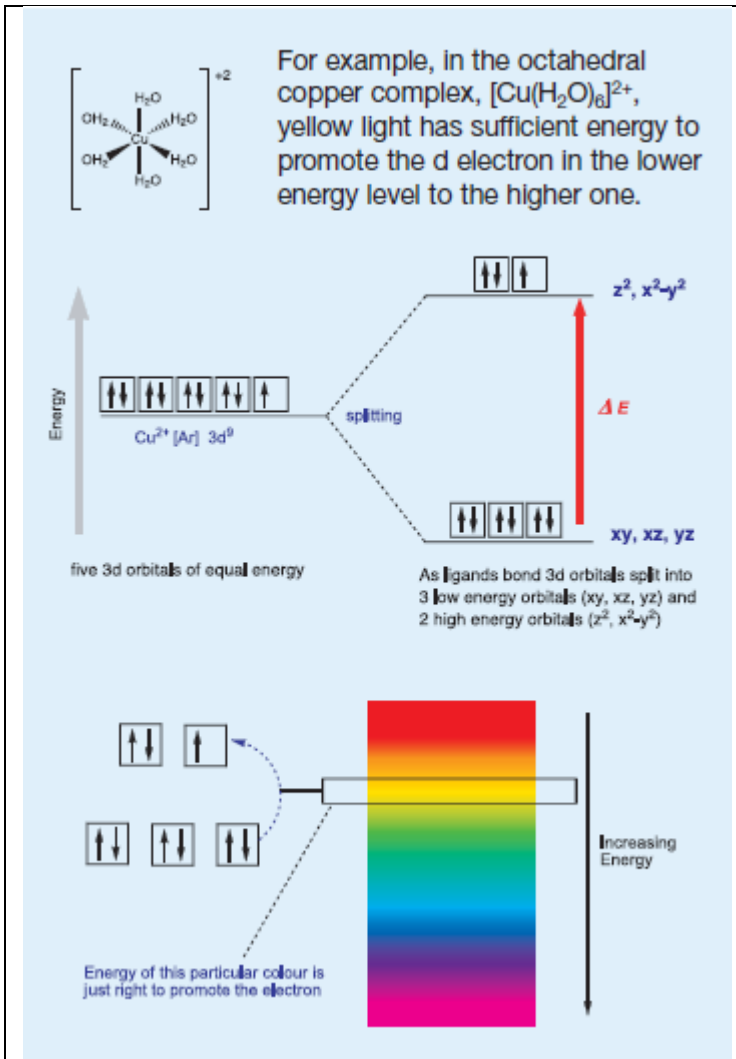
Espèce	H_3In^+	H_2In	In^{2-}	$In(OH)^{3-}$
Structure				
pH	< 0	0-8,2	8,2-12,0	> 12,0
Conditions	très acide	acide à peu basique	basique	très basique
Couleur	orange	incolore	Rose(fuchsia)	incolore

Zone de virage traditionnelle : 8,2-10 (Les deux autres formes –en grisé- correspondent à des pH ou très acide ou très basique)
Remarquer dans la forme basique la délocalisation sur l'ensemble des 3 cycles (plus groupe carbonyle et carboxyle)

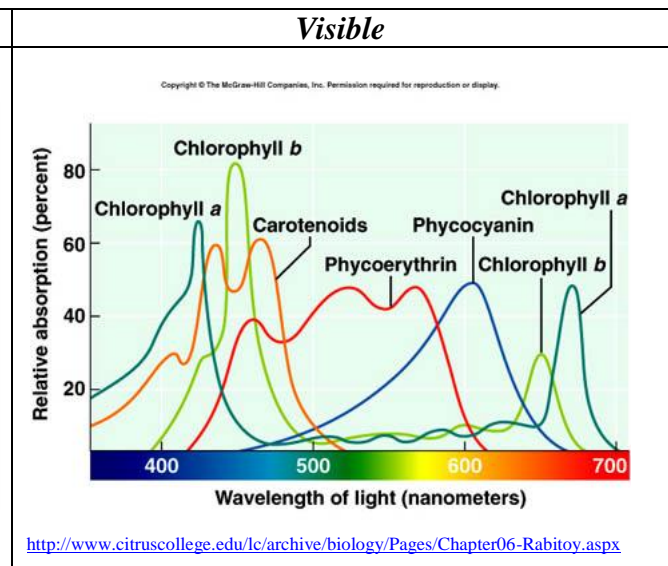
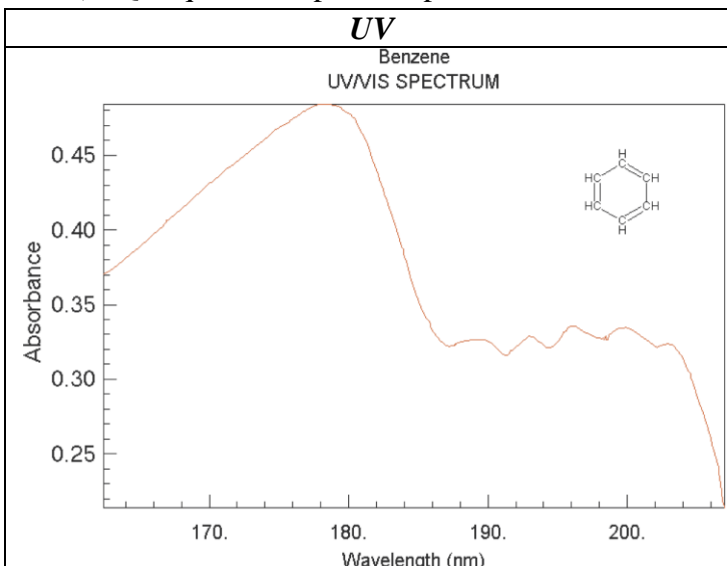
Terminale S
Ion complexe

Définition : un ion complexe est un ion métallique (*métaux de transition => bloc central de la classification périodique*) entouré de ligands (anions ou molécules possédant les doublets non liants)

Exemple : l'ion Cu(II) hydraté qui est bleu donc qui absorbe dans le jaune-orange (*CuSO₄ deshydraté est blanc*)



c) Quelques exemples de spectres



2) Spectroscopie IR

Voir <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/754>

a) Domaine et allure du spectre :

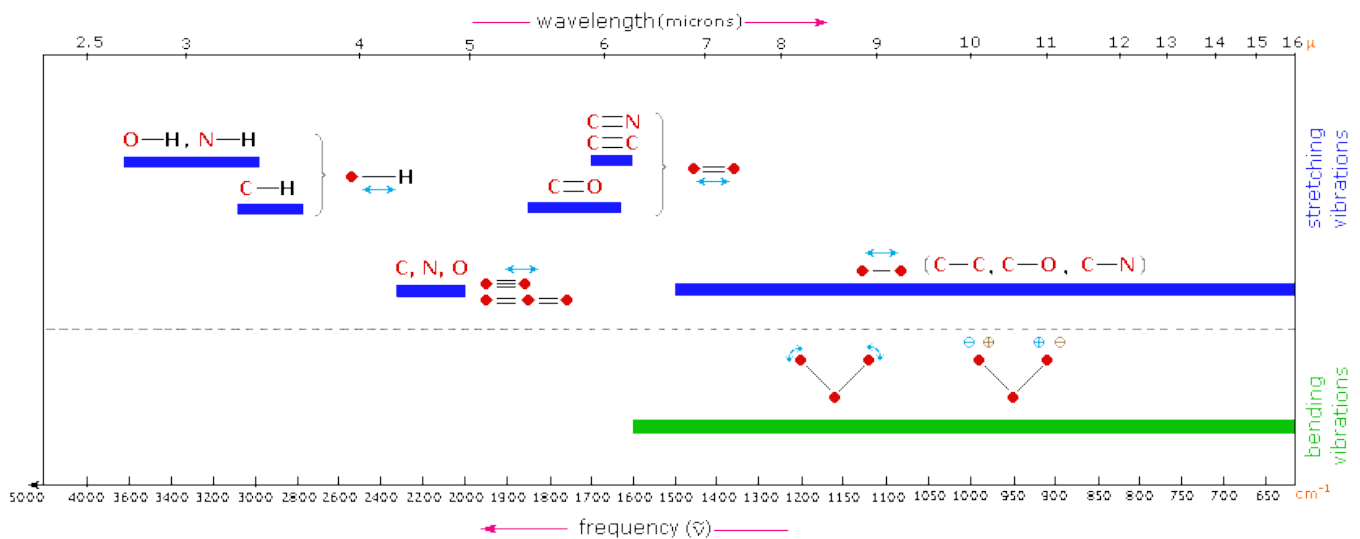
λ_0 de 10^3 nm (1 μ m) à $2,5 \cdot 10^3$ nm (2,5 μ m) le proche IR
 de 2,5 à 25 μ m moyen IR **le plus intéressant : σ_0 de 4000 à 500 cm^{-1}**
 au delà de 25 μ m lointain IR

Spectre : T (transmittance ou %T) = f(σ) avec σ : nombre d'onde ($= \frac{1}{\lambda}$) en cm^{-1} et orienté vers la gauche

b) Phénomènes mis en jeu et intérêt

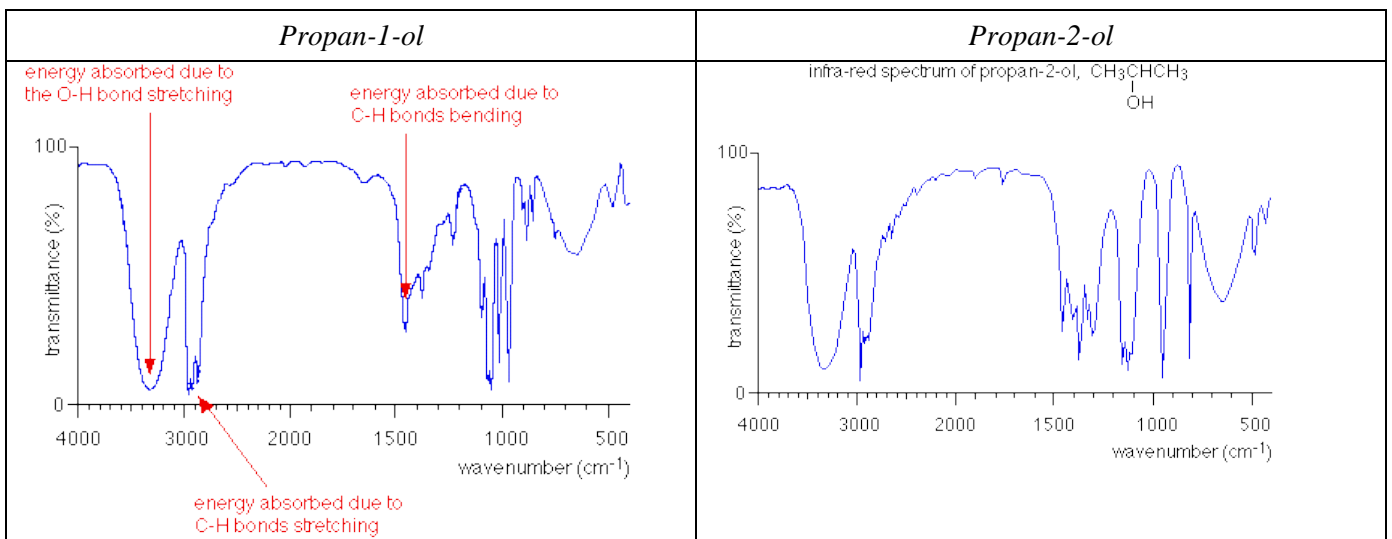
La spectroscopie infra-rouge permet d'étudier les différents modes de vibration dans une molécule.

Ces différents modes de vibration dépendent de la nature des liaisons (atomes liés, force de la liaison) et par conséquent des fonctions présentes dans la molécule



Pour une table des correspondances liaison \leftrightarrow absorption voir autre document Annexe

c) Exemples de spectres



Voir la différence dans la zone 500-1500 cm^{-1} (fingerprint region)