

- La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude de ses interactions avec des radiations électromagnétiques.
- On distingue :
 - **Spectroscopie UV – visible** : interaction avec les électrons des liaisons chimiques
 - **Spectroscopie infrarouge ou IR** : interaction avec les atomes d'une liaison
 - **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou RMN** : interaction avec les noyaux atomiques

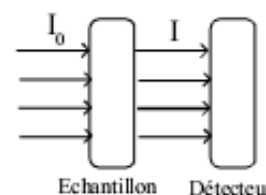
I. La spectroscopie UV – visible

1. Principe

- Etude de l'absorption de rayonnements de longueur d'onde $200 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$
- Spectrophotomètre : animation http://www.ostralo.net/3_animations/swf/spectro.swf

2. L'absorbance A

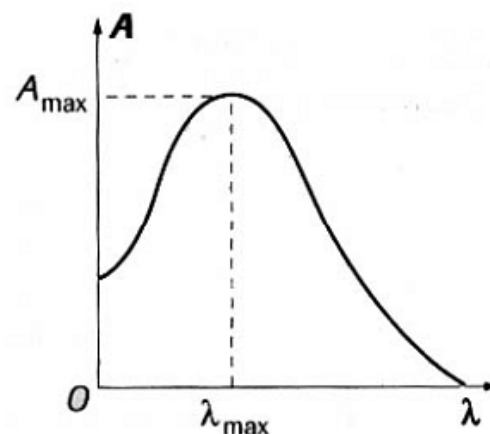
- Par comparaison avec le « blanc », l'appareil donne l'absorbance A
- Le « blanc » correspond à l'absorption du solvant ou des parois de la cuve
- I_0 représente l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.



- La transmittance est définie par $T = \frac{I}{I_0}$ (sans unité et en %)
- L'absorbance A est définie par $A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$; log désigne le logarithme décimal (fonction $\log x$ de votre calculatrice)
- Si la solution n'absorbe pas $A = 0$; Si la solution absorbe 90 % de l'intensité incidente $A = 1$; Une solution pour laquelle $A = 2$, absorbe 99 % de l'intensité.
- L'absorbance A est comprise entre 0 et l'infini mais le spectromètre la mesure de 0 à 3

3. Recherche du maximum d'absorption

- Il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique $A = f(\lambda)$. La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée ci-contre.
- L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur de la longueur λ_{\max} .
- λ_{\max} est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le dosage.



4. Loi de Beer-Lambert

- $A = \varepsilon \times L \times C = k \times C$ avec ε coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, L longueur de la cuve en cm, C concentration molaire de la solution en mol.L^{-1} (unités pratiques) ; k en L.mol^{-1} .
- La loi de Beer-Lambert est applicable si l'absorbance mesurée n'est pas trop élevée ou trop faible
- La relation n'est vraie que dans certaines conditions :
 - La lumière doit être monochromatique ;
 - La concentration ne doit pas être trop grande ;
 - La solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz) ;
 - Le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente ;
 - Le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

5. Spectre et couleur

- Le spectre d'une espèce dissoute contient une ou plusieurs larges bandes d'absorption. Chaque bande est caractérisée par :
 - **L'abscisse de son maximum λ_{\max}** . Cette abscisse est directement liée à la couleur de l'espèce étudiée.
 - La valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max}
- La plupart des substances organiques colorées comportent un grand nombre de liaisons doubles conjuguées successives.
- La présence de certains atomes ou groupes d'atomes comme les groupes hydroxyle -OH, amine -NH₂, nitro -NO₂ et certains halogènes (Cl, Br, I) est susceptible de modifier le domaine de radiations absorbées par une espèce organique. Ce sont des groupes **auxochromes**
- Une solution est colorée lorsque son spectre présente une absorption non nulle dans le domaine visible.
- La couleur de la solution est la couleur dont le spectre est complémentaire du spectre des radiations absorbées
- L'œil perçoit la couleur complémentaire de celle absorbée par l'échantillon. (Fig.4 p.112)

6. Applications de l'absorbance

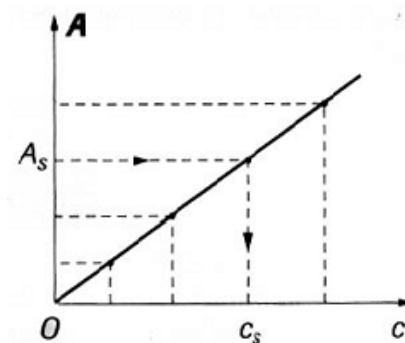
6.1. Identifier une espèce chimique de façon qualitative.

- Le spectre d'une espèce chimique dissoute dans un solvant donné contient une ou plusieurs bandes d'absorption.
 - 'abscisse de son maximum λ_{\max} : Pour une bande absorbant dans le visible, cette abscisse est directement liée à la couleur de cette espèce. L'œil perçoit en effet la couleur complémentaire de celle absorbée par l'échantillon.
 - la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max} de l'espèce au maximum d'absorbance A_{\max} . En appliquant la loi de Beer-Lambert $\epsilon_{\max} = \frac{A_{\max}}{(L \times c)}$ donc le coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max} caractérise l'intensité de l'absorption de l'espèce, indépendamment de la largeur L de la cuve et de la concentration c.

6.2. Doser une solution de concentration inconnue

- Le spectrophotomètre peut être utilisé pour doser une solution colorée. Cette méthode de titrage est non destructive.
- Si la loi de Beer-Lambert est bien respectée, on obtient une droite passant par l'origine. On trace ainsi une courbe d'étalonnage.
- Pour effectuer le dosage d'une solution inconnue S, on place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance A_s .

A l'aide de la courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration C_s de la solution.



6.3. Suivi dans le temps d'une transformation

- Le spectrophotomètre est une méthode de choix pour suivre les transformations chimiques
- Il suffit de régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde, située dans le visible ou non, absorbée soit par un réactif, soit par un produit.
- Elle nécessite une faible quantité de substance ;
- Elle n'est pas destructive (les espèces chimiques ne sont pas détruites) ;
- Elle peut couvrir une très large échelle de durée ; en couplant le spectrophotomètre à un ordinateur, on peut étudier aussi bien des réactions dont la durée est inférieure à la microseconde que des réactions durant plusieurs jours.

