



Les principes
fondamentaux de la
spectroscopie :
la théorie

DÉVELOPPER UNE
SCIENCE TOUJOURS MEILLEURE

Agilent et Vous



Agilent s'engage auprès du monde de l'enseignement et donne accès à ses propres ressources.

Ce diaporama a été créé par Agilent à des fins pédagogiques uniquement.

Contactez Agilent Technologies au préalable pour toute autre utilisation des images, schémas ou dessins

Introduction

La **spectroscopie** est l'étude de l'interaction entre la matière et les rayonnements électromagnétiques. Historiquement, la spectroscopie provient de l'étude de la lumière visible dispersée par un prisme en fonction de sa longueur d'onde. Plus tard, le concept a été étendu considérablement afin d'incorporer toute interaction avec l'énergie radiative en fonction de sa longueur d'onde ou de sa fréquence. Les données spectroscopiques sont souvent représentées par un spectre, un tracé de la réponse d'intérêt en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

- Spectrum (latin) : fantôme
- Skopos (grec) : observateur
- Spectroscopiste = observateur de fantômes

Table des matières

Contexte historique

- [Premières découvertes sur les spectres optiques](#)
- [1666 Observation du spectre visible](#)
- [1802 Raies d'absorption de Fraunhofer](#)
- [Expérience sur l'émission de Kirchhoff et Bunsen](#)
- [Expérience sur l'absorption de Kirchhoff et Bunsen](#)

Définitions

- [Le spectre de Milton](#)
- [Spectroscopie et spectromètre](#)
- [Spectre électromagnétique](#)
- [Lumière](#)

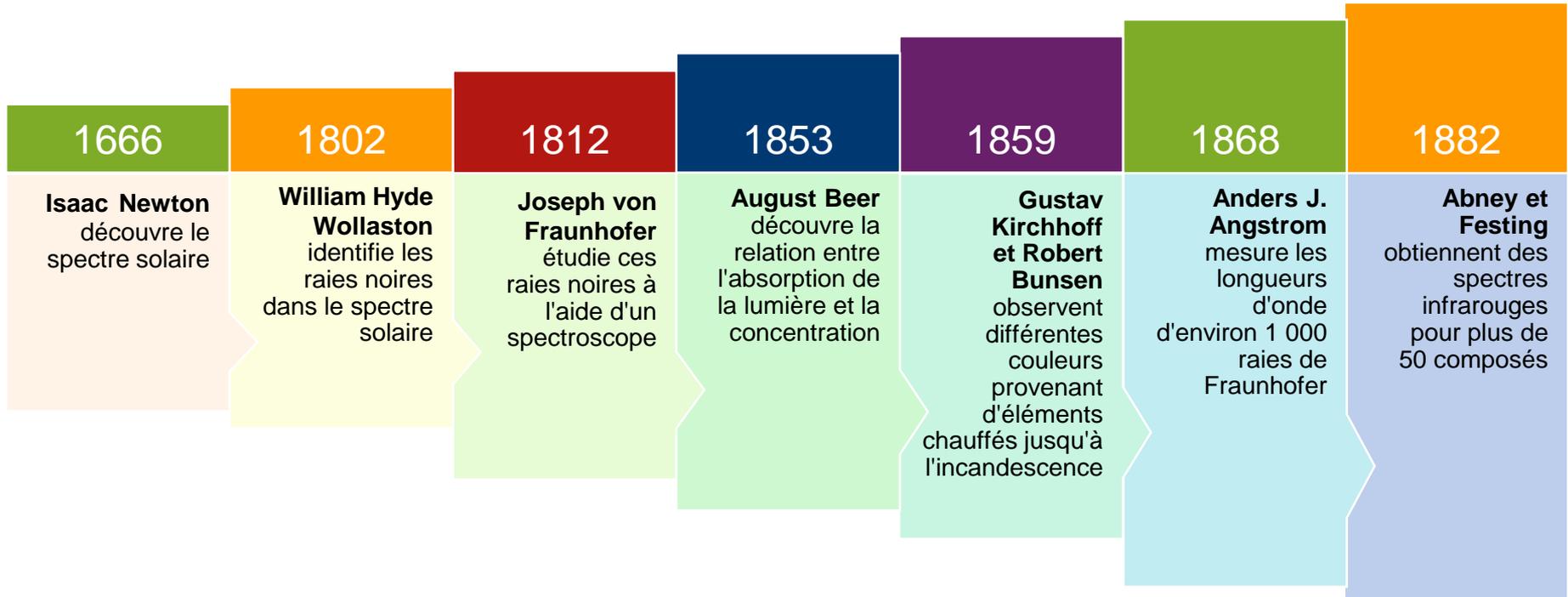
Paramètres clés

- [Longueur d'onde et fréquence](#)
- [Absorption et émission](#)
- [Lumière absorbée vs. niveaux d'énergie](#)
- [Caractéristiques des spectres atomiques](#)
- [Absorbance et transmittance](#)
- [Absorbance : Relation entre absorbance et concentration](#)
- [Loi de Beer-Bouguer-Lambert](#)



Contexte historique

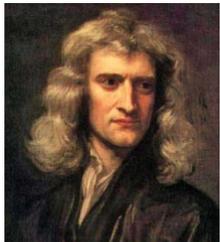
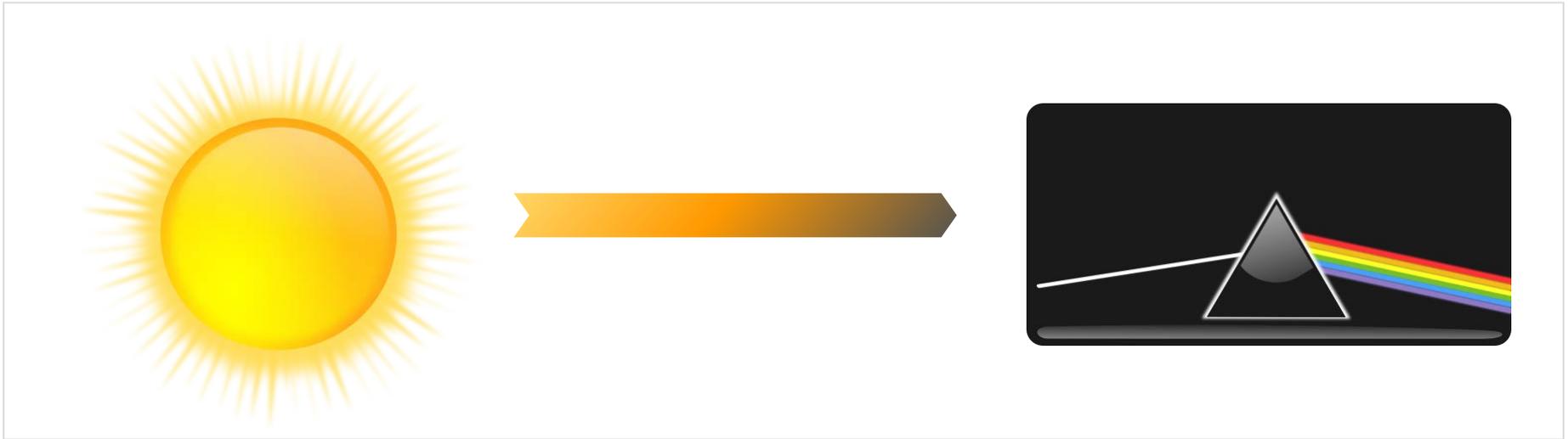
Premières découvertes sur les spectres optiques



Contexte historique

1666 Observation du spectre visible

Expérience d'Isaac Newton

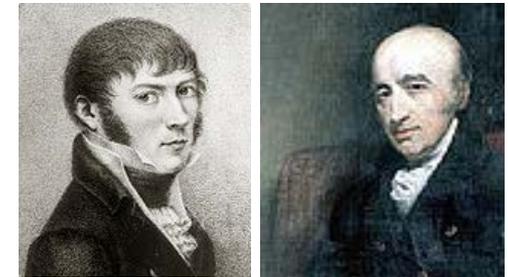
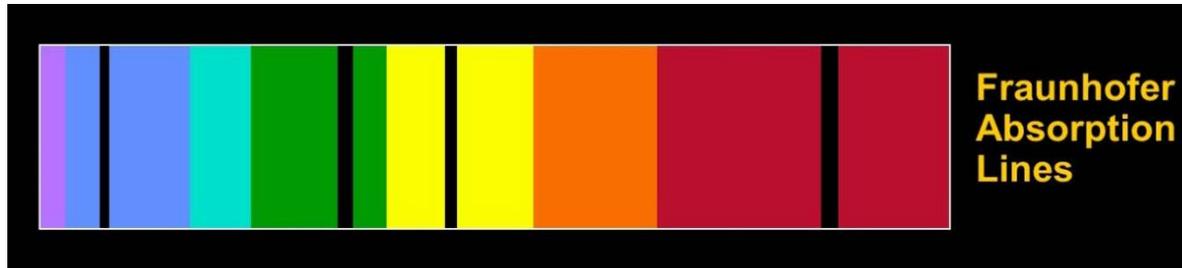


Isaac Newton, 1642-1726
Physicien et mathématicien anglais
Source : [Wikipédia](#)

Contexte historique

1802 Raies d'absorption de Fraunhofer

Wollaston et Fraunhofer, qui travaillent indépendamment l'un de l'autre, découvrent les raies noires dans le spectre solaire.



Img. 1 : Joseph von Fraunhofer, 1787-1826, Opticien allemand.
Source : [Wikipedia](#),

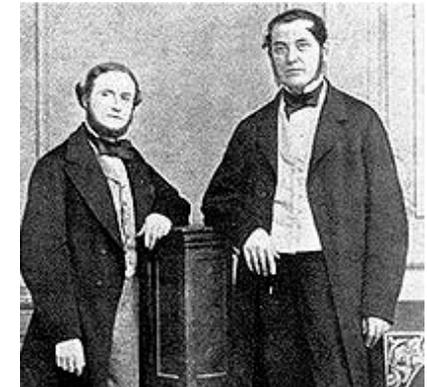
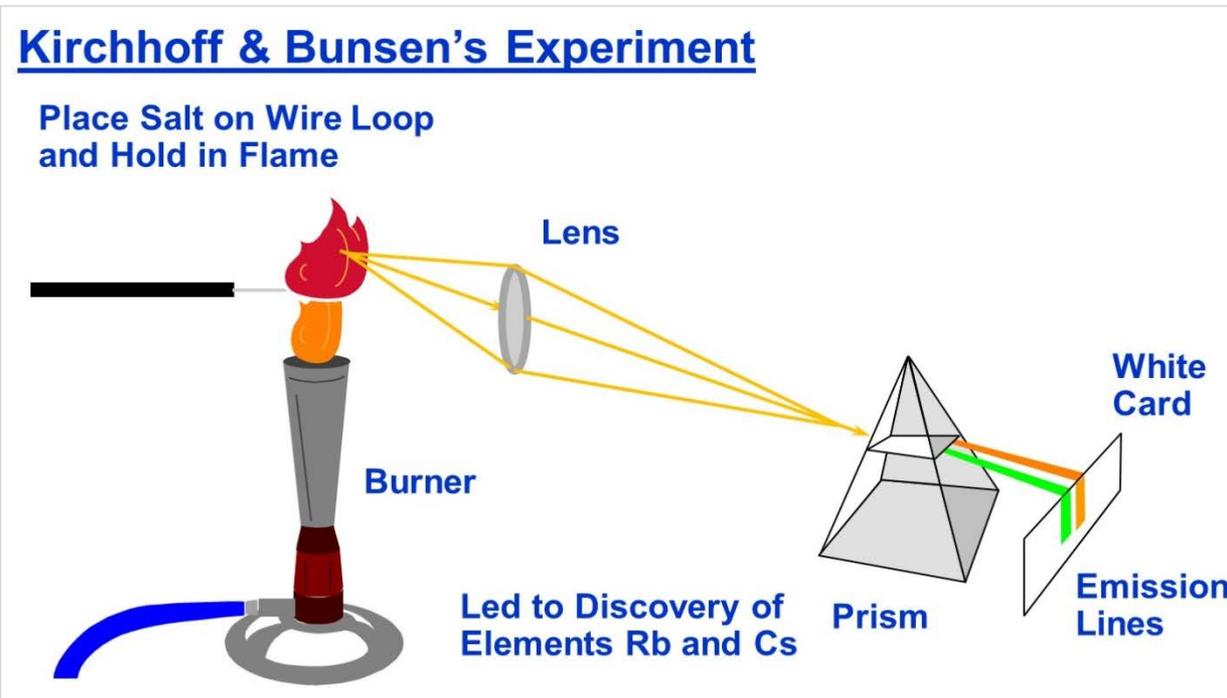
Img. 2 : William Hyde Wollaston, 1766-1828, chimiste anglais
Source : [Wikipédia](#)

Fraunhofer invente le réseau de diffraction qui permet d'obtenir une meilleure résolution spectrale.

Fraunhofer propose que les raies noires soient dues à l'absorption de lumière par l'atmosphère du soleil.

Contexte historique

Expérience d'émission de Kirchhoff et Bunsen



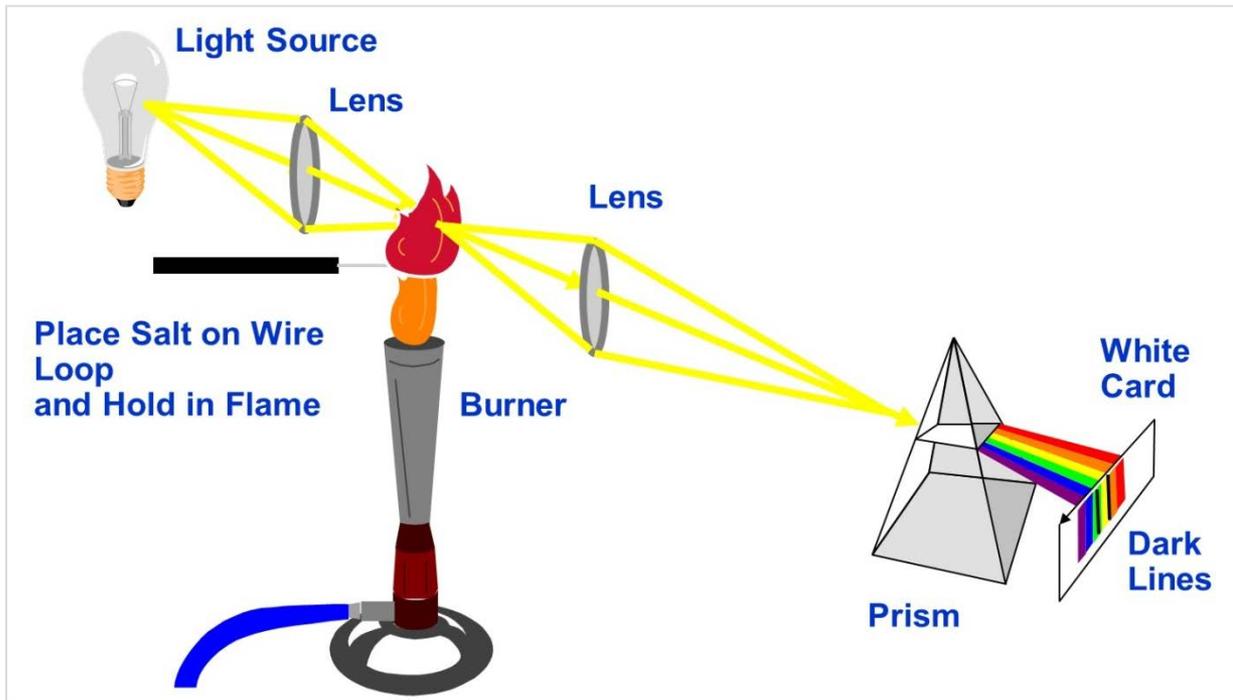
Robert Bunsen (1811-1899)
chimiste allemand,
Source : [Wikipédia](#)

Gustav Robert Kirchhoff
(1825-1887) physicien
allemand,
Source : [Wikipédia](#)

Kirchhoff et Bunsen observent différentes couleurs émises par des éléments chauffés jusqu'à l'incandescence.

Contexte historique

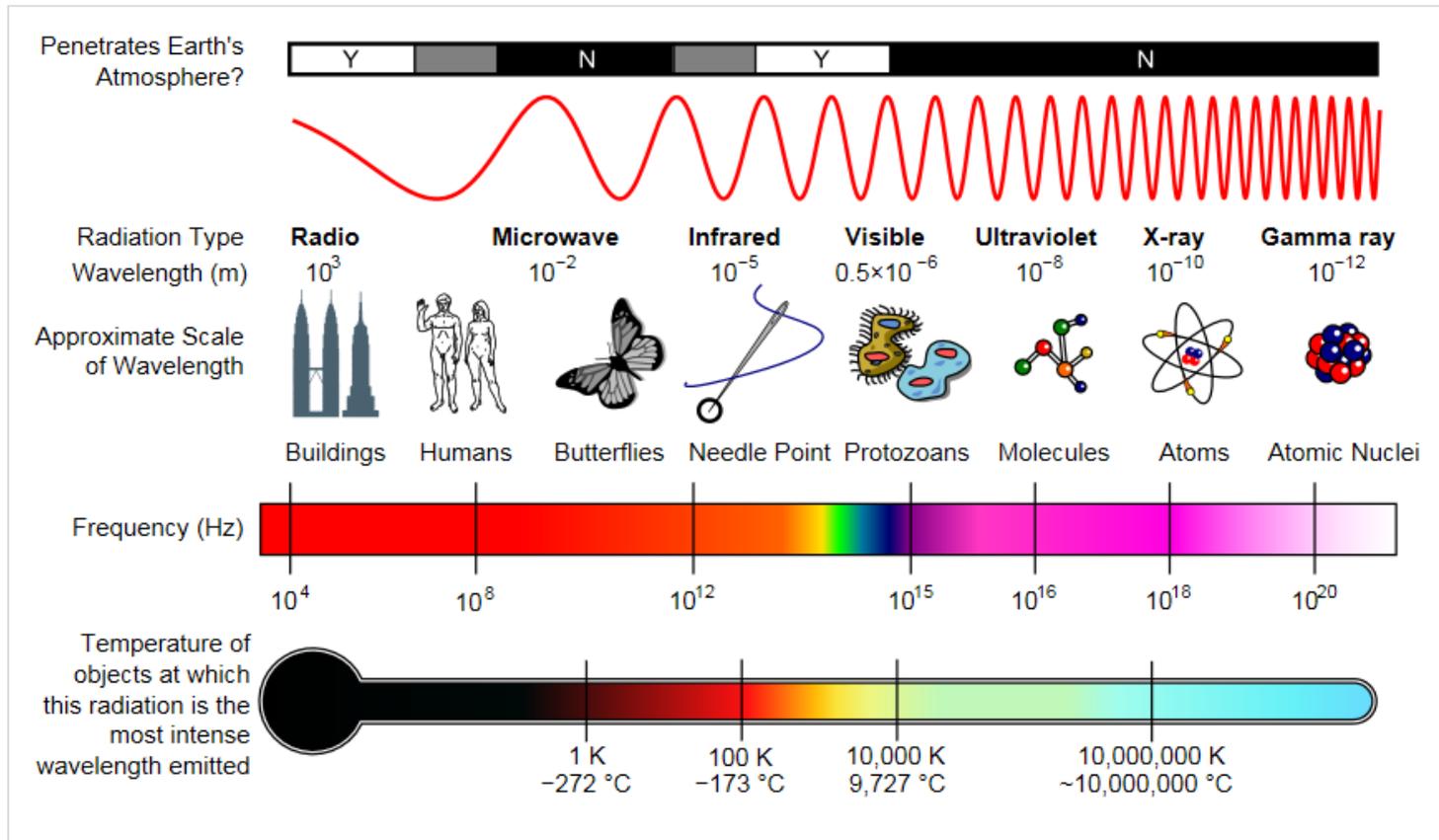
Expérience d'absorption de Kirchhoff et Bunsen



Kirchhoff et Bunsen font passer un faisceau de lumière à travers un sel métallique chauffé et obtiennent les raies d'absorption de Fraunhofer.

Définitions

Le spectre de Milton



Ce schéma du spectre de Milton montre le type, la longueur d'onde (avec des exemples), la fréquence, et la température d'émission des corps noirs.

Source : [Wikipedia](#) ; adapté à partir de [EM Spectrum3-new.jpg](#), qui est une image de la NASA

Définitions

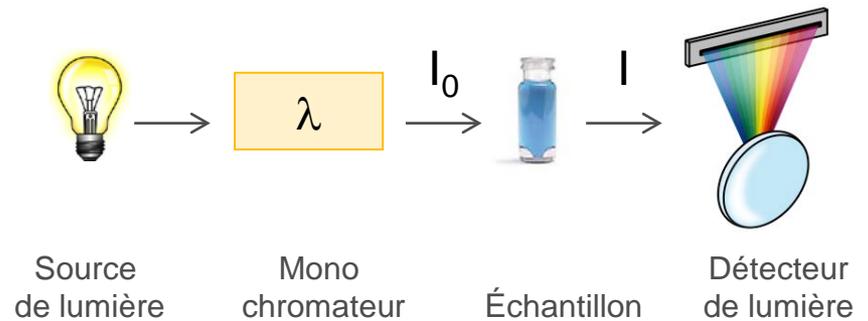
Spectroscopie

La mesure de l'interaction d'un échantillon avec la lumière de différentes longueurs d'onde provenant de différentes régions du spectre électromagnétique.

La mesure de tels signaux en fonction de la longueur d'onde permet l'acquisition d'un spectre, et conduit au terme de « spectroscopie ».

Spectromètre

Un instrument permettant de réaliser des mesures relatives dans la région du spectre optique, en utilisant la lumière dispersée par un élément de dispersion.

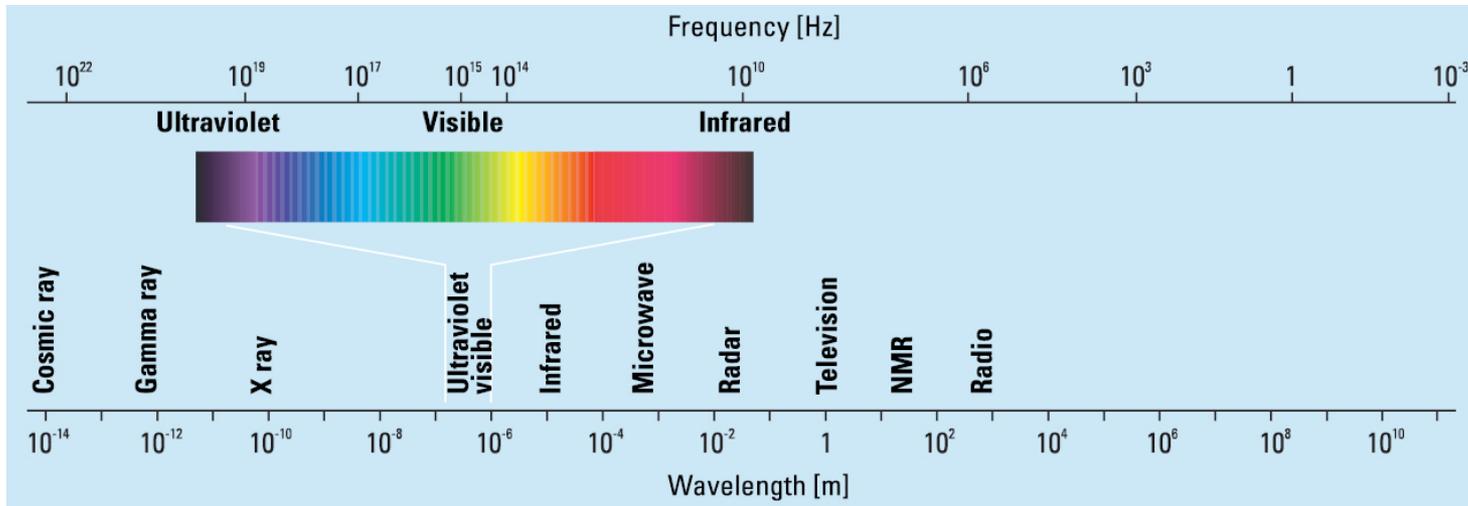


Définitions

Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique couvre de nombreux ordres de grandeur en termes de fréquence et de longueur d'onde.

- Les noms des régions sont purement historiques
- Aucun changement soudain ou important survient lors du passage d'une région à une autre
- La lumière visible représente seulement une petite fraction du spectre électromagnétique



Spectre électromagnétique

Définitions

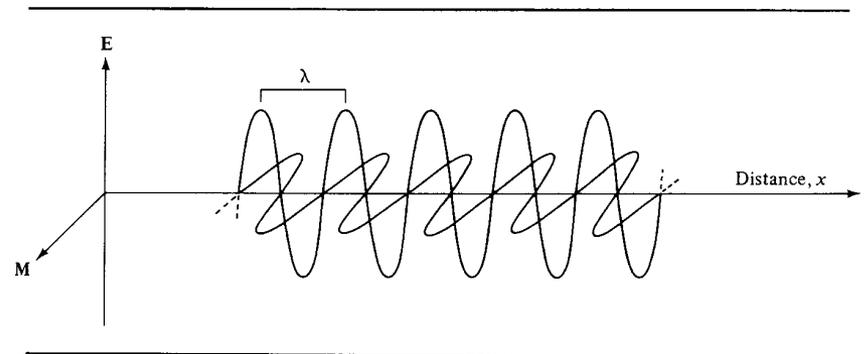
Lumière

La lumière peut être décrite de deux façons différentes :

- Propriétés ondulatoires. Des termes comme longueur d'onde et fréquence sont souvent utilisés.
- Propriétés particulières. Celles-ci sont exprimées en termes de paquets d'énergie appelés photons.

Ces termes sont valides à travers l'ensemble du spectre électromagnétique et ne sont pas limités à ce que l'on considère normalement comme « lumière » (visible, ultraviolet et infrarouge).

La lumière est considérée de nature ondulatoire car elle comporte des champs électriques (E) et magnétiques (M). Ces champs sont perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, et se déplacent à vitesse constante dans un milieu donné. Dans le vide cette vitesse est de $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.



Paramètres clés

Longueur d'onde et fréquence

L'énergie associée aux rayonnements électromagnétiques peut être définie de la façon suivante :

$$E = h \cdot \nu$$

La relation entre la fréquence et la longueur d'onde est :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Remarque : en spectroscopie, la longueur d'onde est généralement exprimée en micromètres, nanomètres ou nombre d'ondes ($1/\lambda$; exprimé en centimètres réciproques).

- E Énergie (J)
- h Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)
- ν Fréquence (s^{-1})
- c Vitesse de la lumière (3×10^8 ms $^{-1}$)
- λ Longueur d'onde (m)

Paramètres clés

Absorption et émission

Les interactions d'un rayonnement électromagnétique avec la matière peuvent être classées en deux grandes catégories :

- **Processus d'absorption :**

Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source est absorbée par l'échantillon, ce qui **réduit** le flux énergétique qui atteint le détecteur

- **Processus d'émission :**

Un rayonnement électromagnétique émane de l'échantillon, ce qui **augmente** le flux énergétique qui atteint le détecteur

Paramètres clés

Absorption et émission

Les processus d'absorption et d'émission impliquent des **transitions** entre différents niveaux ou états d'énergie.

Pour qu'une transition se produise, un photon incident doit avoir une énergie **égale à la différence d'énergie entre les deux états**. Si tel est le cas, l'énergie peut être absorbée, et une transition vers un état excité peut se produire.

De telles transitions peuvent aboutir à une modification de

- L'énergie électronique
- L'énergie vibrationnelle
- L'énergie rotationnelle

$$\Delta E_{\text{électronique}} > \Delta E_{\text{vibrationnelle}} > \Delta E_{\text{rotationnelle}}$$

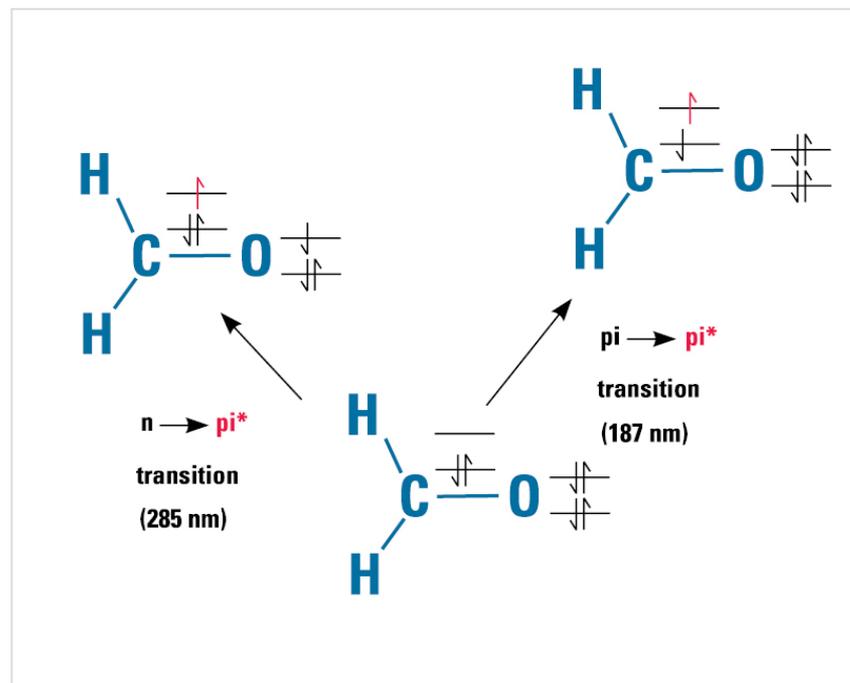
Des changements dans les niveaux d'énergie nucléaire nécessitent des niveaux d'énergie élevés (γ rayonnements), alors que des changements de l'état de spin nucléaire peuvent être observés avec des énergies beaucoup plus faibles (microondes et ondes radio).

Paramètres clés

Absorption et émission

Cette figure montre les transitions électroniques possibles pour une molécule de formaldéhyde et les longueurs d'onde qui en sont responsables.

Ces transitions correspondent à des bandes d'absorption très étroites à des longueurs d'onde qui caractérisent les différents niveaux d'énergie de l'espèce absorbante.



Transitions électroniques du formaldéhyde

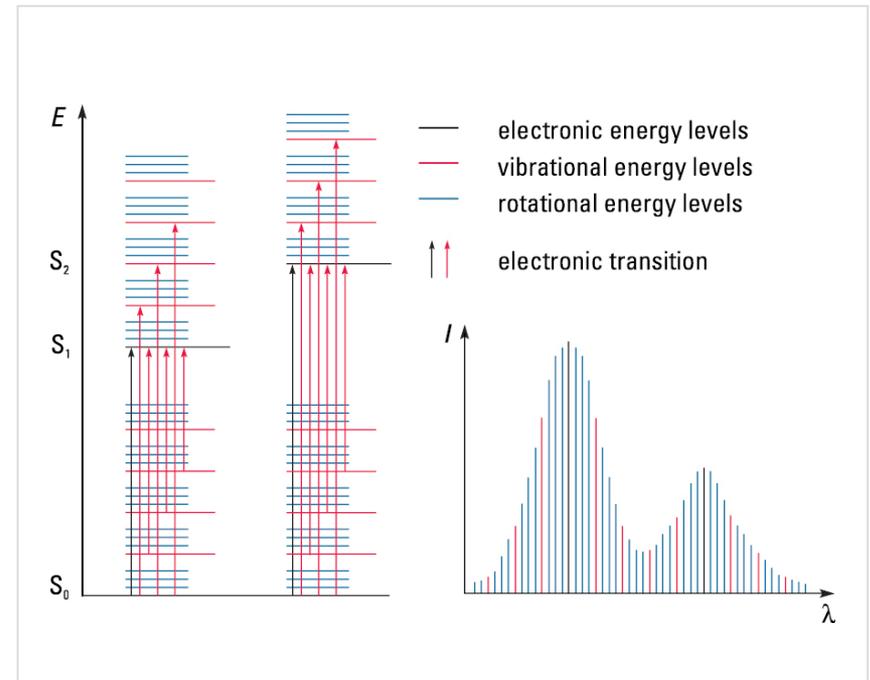
Paramètres clés

Absorption et émission

Les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle ont ici été superposés sur les niveaux d'énergie électronique.

Les bandes sont plus larges à cause des nombreuses transitions d'énergie différentes qui peuvent se produire.

L'élargissement est encore plus important dans des solutions, en raison des interactions solvant-soluté.



Les transitions électroniques et les spectres UV-Visible de molécules

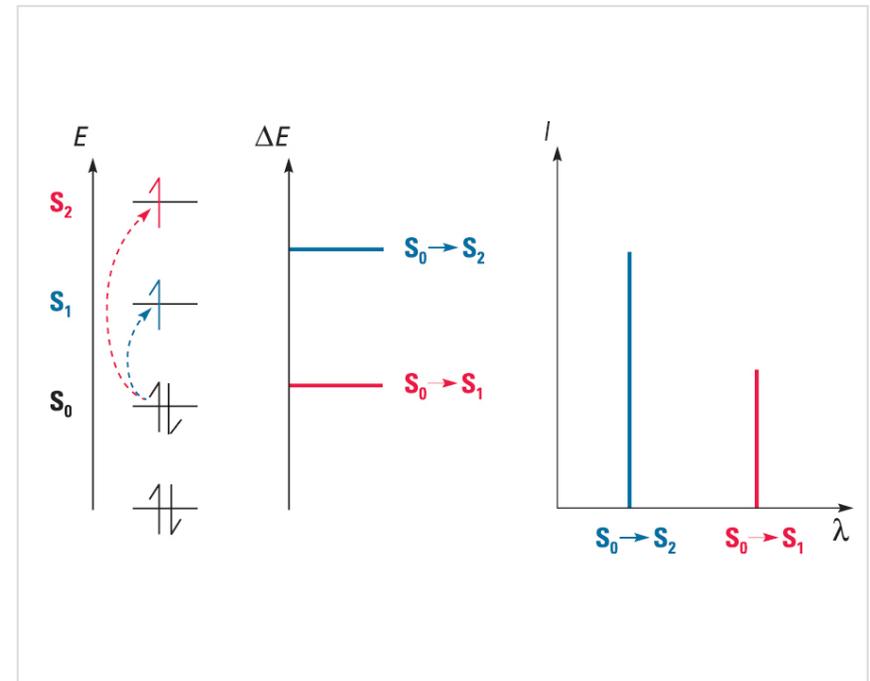
Paramètres clés

Absorption et émission

Cette figure montre un exemple de transitions électroniques dans un atome.

Ces transitions correspondent à des bandes d'absorption très étroites à des longueurs d'onde qui caractérisent les différents niveaux d'énergie de l'espèce absorbante.

Chaque absorption/émission d'énergie de l'atome correspond à une longueur d'onde spécifique.



Les transitions électroniques et les spectres d'atomes

Paramètres clés

Absorption et émission

Les atomes peuvent absorber des quantités discrètes d'énergie :

- Chaleur
- Lumière à des longueurs d'onde discrètes

Un électron peut changer de niveau d'énergie :

- Énergie pour changer de niveau d'énergie = énergie de la lumière absorbée
- Les atomes deviennent « excités »
- L'électron se déplace vers un niveau d'énergie plus élevé : E_1, E_2, \dots, E_n

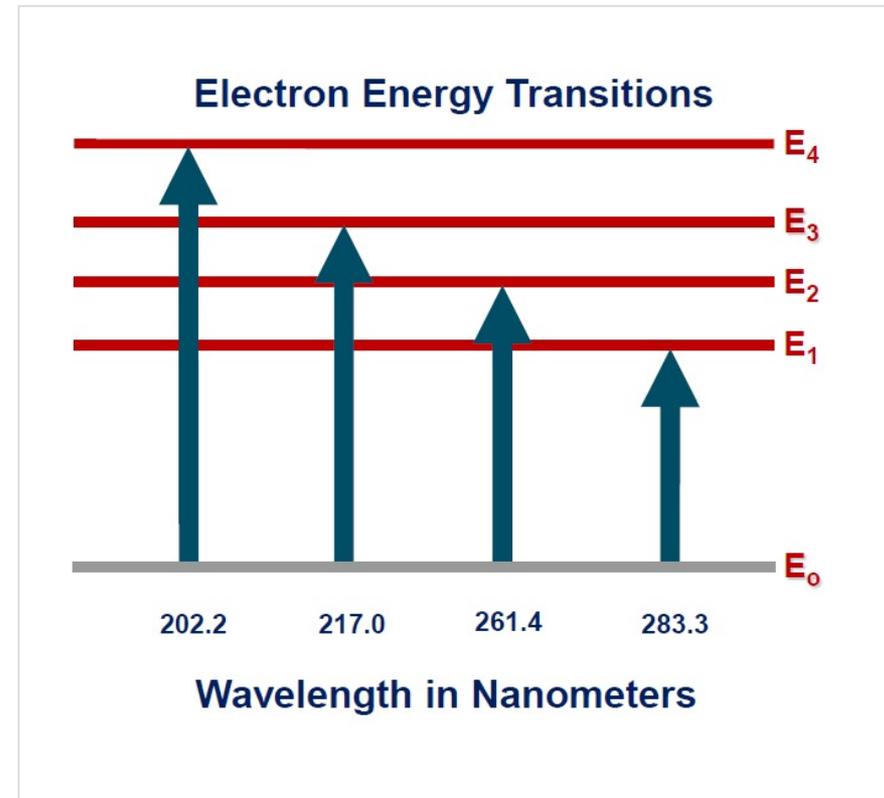


Schéma des niveaux d'énergie pour le plomb (Pb)

Paramètres clés

Lumière absorbée vs. niveaux d'énergie

La longueur d'onde de la lumière (λ) est inversement proportionnelle à l'espacement entre les niveaux d'énergie :

$$\lambda = \frac{c}{\Delta \cdot E} \quad (\text{espacement plus grand} = \text{longueur d'onde plus courte})$$

Chaque transition correspond à un espacement et une énergie différents, et donc une longueur d'onde différente.

Les atomes ont également des raies d'émission différentes. Un atome excité revient vers son état fondamental en libérant de l'énergie sous forme d'émission de lumière.

- Même énergie que l'absorption
- Même longueur d'onde que l'absorption

Paramètres clés

Caractéristiques des spectres atomiques

Pics pointus (par rapport aux pics larges en UV-Vis)

Les raies les plus importantes proviennent du niveau fondamental

- Raies de résonance :
 - Raies d'intensité maximale
 - Les plus importantes pour l'absorption atomique

Ils peuvent correspondre au passage d'un état d'excitation vers un autre

- Raies autres que raies de résonance :
 - Raies plus faibles
 - Généralement de **peu d'intérêt** pour l'absorption atomique

Paramètres clés

Absorbance et transmittance

Lorsqu'un rayonnement interagit avec de la matière différents phénomènes peuvent se produire :

- Absorbance
- Réflexion
- Dispersion
- Fluorescence/phosphorescence
- Réactions photochimiques

Lorsque la lumière passe à travers un échantillon ou est réfléchi par celui-ci, la quantité de lumière absorbée est égale au rapport de l'énergie transmise (I) sur l'énergie incidente (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot 100$$

(Transmittance)

$$A = -\log_{10} T$$

(Absorbance)

Paramètre clé

Relation entre absorbance et concentration

Loi de Lambert

- La part de lumière absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière incidente
- Chaque unité d'épaisseur du milieu successive absorbe une fraction égale de la lumière qui la traverse

Loi de Beer

- L'absorption de lumière est proportionnelle au nombre d'espèces absorbantes dans l'échantillon

Spectroscopie UV-Vis

Loi de Beer-Bouguer-Lambert

La loi de Beer-Bouguer-Lambert définit la relation entre l'absorbance et la concentration :

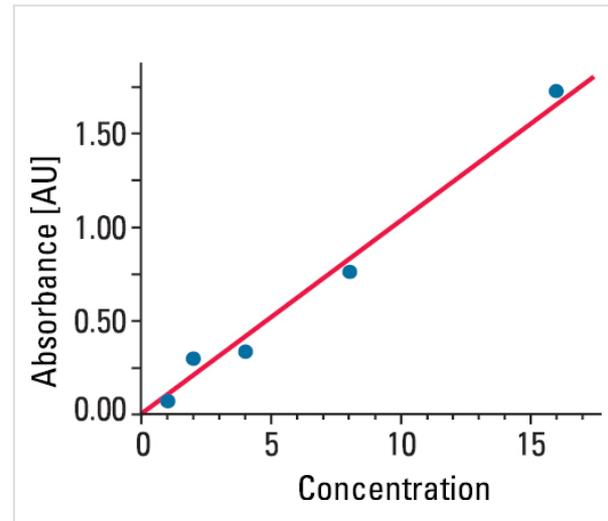
$$A = -\log_{10} T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

ε coefficient d'extinction ou absorption molaire ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

b chemin (cm)

c concentration

L'absorption peut être attribuée à l'interaction avec l'échantillon et/ou les pertes causées par la réflexion et la dispersion.



Exemple de courbe d'étalonnage. L'étalonnage est effectué en mesurant A lorsque c varie.

Source : [Fundamentals of UV-visible spectroscopy](#)
([Principes fondamentaux de la spectroscopie UV-visible](#))

voir les notes pour plus d'informations

Abréviations

Abréviation	Définition
A	absorbance
AAS	spectroscopie d'absorption atomique
AES	spectroscopie d'émission atomique
b	chemin (cm)
c	vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)
ε	coefficient d'extinction ou absorption molaire ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
E	Champ électrique oscillant
E	énergie
h	constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ Js}$)
I	énergie transmise
I_0	énergie incidente

Abréviation	Définition
ICP-OES	spectroscopie à émission optique avec plasma à couplage inductif
ICP-MS	spectrométrie de masse atomique avec plasma couplé par induction
λ	longueur d'onde
M	champs magnétiques oscillants
MP-AES	spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes
T	transmittance
ν	fréquence (s^{-1})
XRF	Fluorescence à rayons X
XRD	Diffraction de rayons X

En savoir plus

Pour des informations complémentaires sur les produits Agilent, consultez www.agilent.com ou www.agilent.com/chem/academia

Pour nous soumettre des questions ou remarques concernant cette présentation :
Contacter academia.team@agilent.com

Publication	Titre	N° de Pub.
Brochure	Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory (Applications en spectroscopie atomique dans le laboratoire environnemental contractuel)	5991-5326EN
Brochure	Fundamentals of UV-visible spectroscopy (Principes fondamentaux de la spectroscopie UV-visible)	5980-1397EN
Brochure	Atomic Spectroscopy Portfolio Brochure (Brochure sur la gamme de spectroscopie atomique)	5990-6443EN
Internet	CHROMacademy – accès libre aux formations en ligne pour les étudiants et le personnel universitaire	
Vidéos	www.agilent.com/chem/teachingresources	
Images	www.agilent.com/chem/teachingresources	



MERCI

Numéro de publication: 5991-6594FR

◀ **Table des matières**

À des fins pédagogiques uniquement

March 7, 2016

28

 **Agilent Technologies**

**ACADEMIC
& INSTITUTIONAL
RESEARCH**