

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES SOLUTIONS

(Mme Allouache.H)

LA NATURE D'UN RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

L'étude des rayonnements électromagnétiques utilise deux modèles complémentaires qui permettent de les décrire comme :

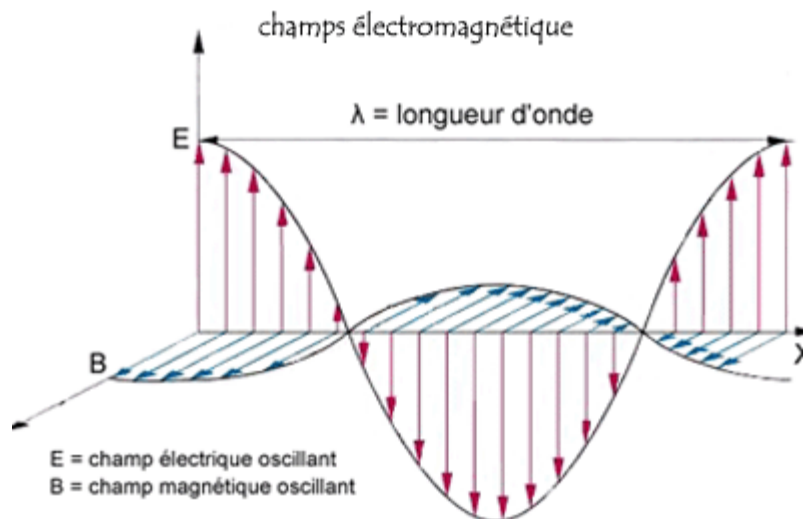
- Un phénomène ondulatoire (onde électromagnétique).
- Un phénomène corpuscule (flux de photons)
-

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

1-Le modèle ondulatoire de Maxwell(1865) pour les ondes lumineuses:

- Association d'un champ électrique sinusoïdal \vec{E} avec un champ magnétique \vec{B} de même période.
- Les deux champs se propagent dans une direction perpendiculaire au plan défini par \vec{E} et \vec{B}
- A tout instant \vec{E} et \vec{B} sont dans un même plan \Rightarrow il s'agit d'une onde plane.

Dans le vide la propagation est rectiligne et se fait à vitesse constante, quelle que soit l'onde considérée. Cette vitesse est dite célérité de la lumière dans le vide $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.



REMARQUES:

- La propagation de l'onde E-m s'accompagne d'une propagation d'énergie avec un flux de puissance par unité de surface proportionnel au produit des amplitudes de \vec{E} et \vec{B} .
- Dans un milieu matériel, la vitesse de propagation est plus faible que dans le vide.

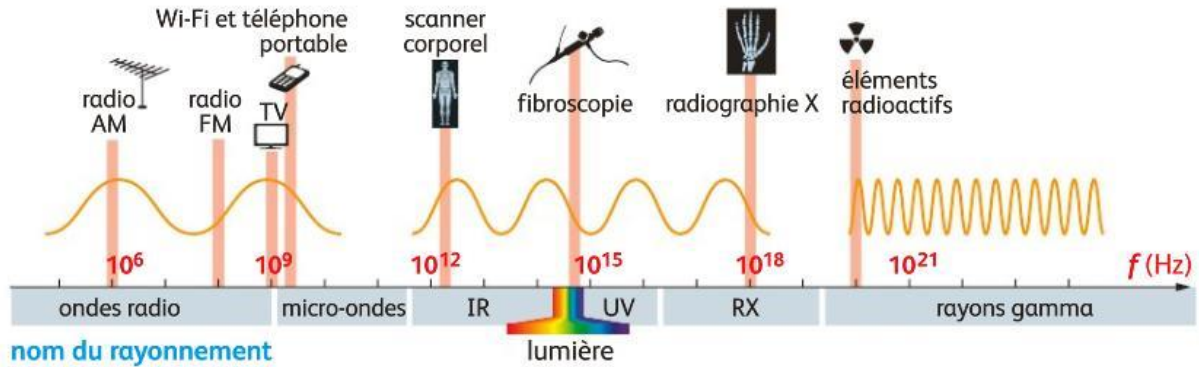
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES D'UNE ONDE E-M

- La fréquence ν , f (Hz ou s^{-1})
- La période (s) $T = 1/\nu$
- La longueur d'onde (distance de propagation) dans le vide $\lambda = C.T = C/\nu$
- Son intensité énergétique

LE SPECTRE E-M

- Un rayonnement E-M est constitué par une superposition d'ondes différentes E-M connues, classées dans l'ordre de leur longueur d'onde, de leur fréquence et de leurs énergies

- Expérimentalement cet aspect ondulatoire peut être mis en évidence par des phénomènes d'interférence ou de diffraction sur toute l'étendue du spectre E-M depuis les ondes hertziennes jusqu'au rayon X et γ , en passant par l'infrarouge visible et l'ultraviolet.



2-FLUX DE PHOTON (MODÈLE D'EINSTEIN-1905) EFFET PHOTO-ÉLECTRIQUE

- Il a considéré la lumière comme un flux discontinu de «paquets» d'énergie E-M appelés photons.
- La propagation des photons dans le vide se fait en ligne droite, avec la même célérité C que l'onde E-M associée.
- Chaque photon transporte une quantité d'énergie élémentaire E, appelée quantum proportionnelle à la fréquence de l'onde d'où : $E = h\nu = hc/\lambda$ (joule ou en électronvolts)
relation de Planck $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ j.s}$ (constante de Planck) $1\text{ev} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} \text{ j}$

L'ÉNERGIE RAYONNANTE

- Les divers états énergétiques des atomes et molécules sont quantifiés, c.-à-d. que la différence d'énergie ΔE entre deux états lors d'une transition énergétique ne peut prendre qu'une valeur, et une seule.
- Les interactions entre la matière et les radiations E-M ne sont possibles que lorsque

$$\Delta E = h\nu$$

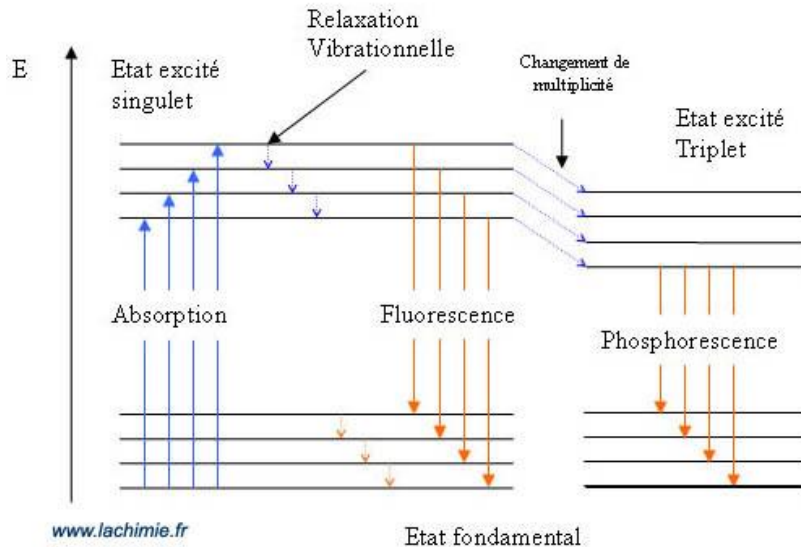
- Les transitions ΔE caractéristiques des nucléons ou des électrons internes des atomes sont très énergétiques \Leftrightarrow (domaine de RX et R. γ)
- Les transitions des électrons périphériques des atomes ou les électrons de liaisons des molécules (0,4 à 0,5 eV) \Leftrightarrow domaine ultraviolet –visible
- Les états quantiques vibrationnels des molécules \Leftrightarrow domaine infrarouge
- Les états énergétiques magnétiques des électrons et des noyaux \Leftrightarrow domaine des radiations hertziennes.

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET ET VISIBLE:

- Sous l'effet des radiations ultraviolettes (400 à 200 nm) ou visibles (800 à 400 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont transis de leur état le plus stable (état fondamentale), vers un état énergétique plus élevé (état excité).
- L'état excité est instable \Rightarrow retour à l'état fondamental
- Le retour se fait soit:
 - En émettant un quantum d'énergie E-M
 - Libérant cet excès d'énergie dans le milieu sous forme de chaleur (transition dite non radiative)

PROPRIÉTÉS LUMINESCENCE: LA FLUORESCENCE ET PHOSPHORESCENCE

- Le passage de l'électron de l'état fondamental à l'état excité se fait en absorbant l'énergie E-M: c'est le phénomène d'absorption de la lumière.
- Le retour à l'état excité lorsqu'il est accompagné de l'émission d'un quantum d'énergie E-M est observé par les propriétés luminescence:
 - Fluorescence de faible durée de vie (environ $10^{-9}s$)
 - Phosphorescence de longue durée de vie (environ 10^{-4}).



SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

A-PHOTOMÉTRIE DE FLAMME

- Les électrons périphériques d'un atome soumis à température élevée (dans une flamme) passent à l'état excité.
- On revenant à l'état fondamental, ils émettent une radiation lumineuse caractéristique de l'atome et dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes présent dans la flamme.
 - Principe utilisée pour calculer le dosage des éléments alcalins (Sodium et Potassium) dans les liquides biologiques.
 - Les éléments à doser sont porter à hautes températures, émettent une lumière qui colore la flamme (en jaune pour le Na de 589 -589,6 nm et en rouge pour le K de 769,5-776,5 nm).
 - La méthode est simple rapide et précise en particulier pour le Potassium et Sodium.

B-SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (AAS) ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

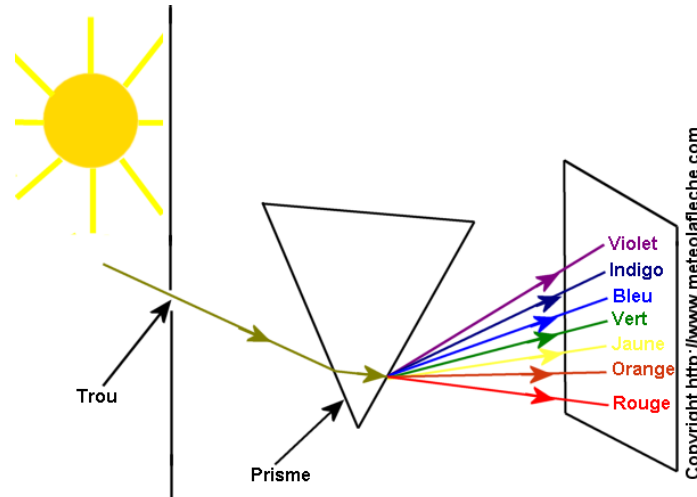
Méthode beaucoup plus sensible elle permet le dosage de K, Na, Ca et Mg et les éléments d'où la concentration est nettement faible dans les liquides biologiques (Fe, Cu) ou recherchée en cas d'intoxication (Plomb, Mercure). En 2010 elle a permis de doser 60 éléments dans une solution. Ces applications sont nombreuse étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/l La source d'irradiation est une lampe spéciales (lampe spectrale) émettant des raies caractéristiques de l'élément à doser. Il faut donc une lampe pour chaque élément

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES MOLÉCULES EN SOLUTION

A-Aspect quantitatif: Si on mesure la quantité de la lumière absorbée par une solution en fonction de la longueur d'onde, on obtient le spectre d'absorption. Celui-ci représente des maximums et des minimums, dont la position et l'intensité est relative à un élément bien précis

RAPPELS

- La lumière blanche est polychromatique (comporte toutes les couleurs de l'arc en ciel).
- Chaque couleur possède une longueur d'onde λ . Si cette lumière traverse la solution d'un colorant, l'interaction avec les molécules du colorant est différente suivant la couleur du rayon incident : Certaines couleurs apparaissent noires (absorption totale) et la plupart deviennent colorées. Dans ce dernier cas, les solutions réémettent des radiations, soit de même longueur d'onde que la radiation incidente, soit de longueur d'onde plus grande.



LOI FONDAMENTALE DE L'ABSORPTION (LOI DE LAMBERT DANS UN MILIEU MATÉRIEL) :

- Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur x du milieu absorbant augmente.

$$I = I_0 \cdot e^{(-Kx)}$$

K: coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés

B-ASPECT QUANTITATIF LOI DE LAMBERT

- Pour une molécules en solution placer dans une cuve de longueur ℓ d'où elle est excitée par la présence d'une énergie E-M de longueur d'onde d'absorption λ ;

$$I = I_0 \cdot e^{-k\ell} \quad \text{ou} \quad \log_{10} \frac{I_0}{I} = 2,3k\ell = K\ell$$

Par définition $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ s'appelle l'absorption (A) de la solution (ou densité optique).

On constate que la quantité de lumière transmise par la solution est inversement proportionnelle à la longueur ℓ d'onde du trajet optique dans la solution. ($\ln 10 = 2,3$)

LOI DE BEER

- Dans le cas des solutions, la loi de Beer fait intervenir les concentrations.
- L'absorption est proportionnelle à la concentration et elle dépend de la nature de la molécule d'où:
 - $K = \varepsilon \cdot C$ et $A = \varepsilon \cdot C \ell$
 - C : la concentration
 - ε : le coefficient d'extinction caractéristique de la molécule à une longueur d'onde donnée dépend de l'unité de concentration utilisée.
 - L'unité de K est le cm^{-1}

LA LOI DE BEER-LAMBERT POUR LES SOLUTIONS

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot C \cdot \ell} = I_0 e^{-\varepsilon \cdot C \cdot x}$$

ε le coefficient d'extinction ($\text{l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), si $C = C_m$ (mol/l)

- $x = \ell$ est l'épaisseur de la cuve (cm)
- Cette loi est vérifiée lorsque la solution est de $C_m < 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

L'ABSORBANCE OU DENSITÉ OPTIQUE

- La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C = \varepsilon x C$$

A est l'absorbance ou densité optique.

Plus ε sera grand, plus la solution absorbe.

Absorbance et concentration étant proportionnelles, cette relation peut être utilisée pour réaliser des dosages.

- On peut écrire en fonction de la transmission:

$$T = I / I_0 \quad / \log T = -A$$

EXEMPLE: Soit une solution de NaDH^1 dont la densité optique à 340 nm est 0,31. On effectue la mesure dans une cuve de trajet optique 1 cm. Le coefficient d'extinction molaire du NaDH est $6,2 \cdot 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$A = \varepsilon x C \Rightarrow C = A / \varepsilon x :$$

La concentration est donc: $C_m = 0,31 / 1 \times 6,2 \times 10^3 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

¹ Le nicotinamide adénine di nucléotide, ou NAD, est une coenzyme d'oxydoréduction présente dans toutes les cellules vivantes. Le composé est un di nucléotide, puisqu'il est composé de deux nucléotides liés par leurs groupes phosphate.

Formule $C_{21}H_{27}N_{7}O_{14}P_2$ Masse molaire : 663,43 g/mol Point de fusion : 160 °C Solubilité: Eau