

Expérience # 2

Étude des spectres d'émission et d'absorption

1. But

À l'aide d'un spectroscope, mesurer les raies d'émission visibles de l'hydrogène et d'autres éléments et déterminer la constante de Rydberg.

À l'aide d'un spectrophotomètre, déterminer le spectre d'absorption d'une solution d'un ion et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximum.

2. Théorie

La spectroscopie consiste en l'étude des interactions de radiations électromagnétiques avec la matière. Cette étude a d'ailleurs joué un rôle prépondérant dans la représentation moderne de l'atome. Les études spectrochimiques sont encore aujourd'hui très utilisées car elles permettent de déterminer la teneur de certains analytes de même que la structure chimique de plusieurs composés.

Les études spectroscopiques consistent à analyser des spectres d'émission (à l'aide d'un spectroscope) ou des spectres d'absorption (à l'aide d'un spectrophotomètre). Le principe de ces analyses réside sur le fait que les électrons d'un atome occupent de préférence l'état d'énergie minimum (état fondamental). Ces électrons peuvent être déplacés de l'état fondamental lorsqu'ils sont soumis à une source d'énergie (il y a absorption d'énergie). Ils migrent alors vers un état d'énergie supérieur, un état excité. Lors du retour à l'état fondamental, l'électron libère le surplus d'énergie correspondant à la transition. Il y a alors émission d'une radiation correspondant à l'énergie séparant les deux niveaux. Pour l'hydrogène les raies peuvent être calculées grâce à la formule de Rydberg.

* Raymond Chang, Luc Papillon, *Chimie fondamentale volume 1, 2^{ième} édition*, Chenelière, Montréal (2002). pages 135-40.

2.1 Formule de Rydberg

Chaque élément, lorsqu'il est excité par un procédé tel qu'un arc électrique, une étincelle, une flamme ou une décharge électrique émet des radiations de longueurs d'ondes caractéristiques. À l'aide d'un spectroscope, on peut étudier le spectre de raies de chaque élément. Cette émission d'énergie est due à des transitions électroniques au sein de l'atome de l'élément. La spectroscopie permet donc de déterminer la nature d'un élément et d'expliquer les différents états énergétiques de ses électrons.

Dans la partie visible du spectre de l'hydrogène on observe une série de lignes dites série de Balmer: la longueur d'onde de chacune des raies de cette série peut être calculée en utilisant l'équation empirique de Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{éq. 1}$$

où, λ = longueur d'onde en m.
 R = constante de Rydberg. ($1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)
 $n_1 = 2$ pour le visible.
 $n_2 = 3, 4, 5, \dots$

D'autre part, dans le modèle de l'atome, suggéré par Bohr pour l'hydrogène, l'électron ne peut exister qu'à des niveaux d'énergie bien définis donnés par :

$$E = \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{n^2 h^2} \quad \text{éq. 2}$$

où, k = constante de la loi de Coulomb = 1 (CGS) et 9×10^9 (MKSA)
 m = masse de l'électron
 e = charge de l'électron
 h = constante de Planck
 $n = 1, 2, 3, \dots$

Lorsqu'un électron passe d'un niveau supérieur d'énergie E_2 à un niveau inférieur E_1 , il y a émission de radiation dont la longueur d'onde selon la théorie quantique et le modèle de Bohr peut être obtenue par (on peut montrer cela mathématiquement),

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{éq. 3}$$

La valeur de R déterminée expérimentalement par spectroscopie s'est avérée égale à $\frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{h^3 c}$. Cela laisse voir la validité de la théorie de Bohr sur la structure d'atomes de type hydrogénoïde.

* Raymond Chang, Luc Papillon, *Chimie fondamentale volume 1, 2^{ième} édition*, Chenelière, Montréal (2002). pages 142-6.

2.2 Principe du spectroscope

Une fente F placée dans le plan focal d'une lentille L est éclairée par la source S à étudier. L'ensemble de la lentille et de la fente constitue le *collimateur* (figure 1).

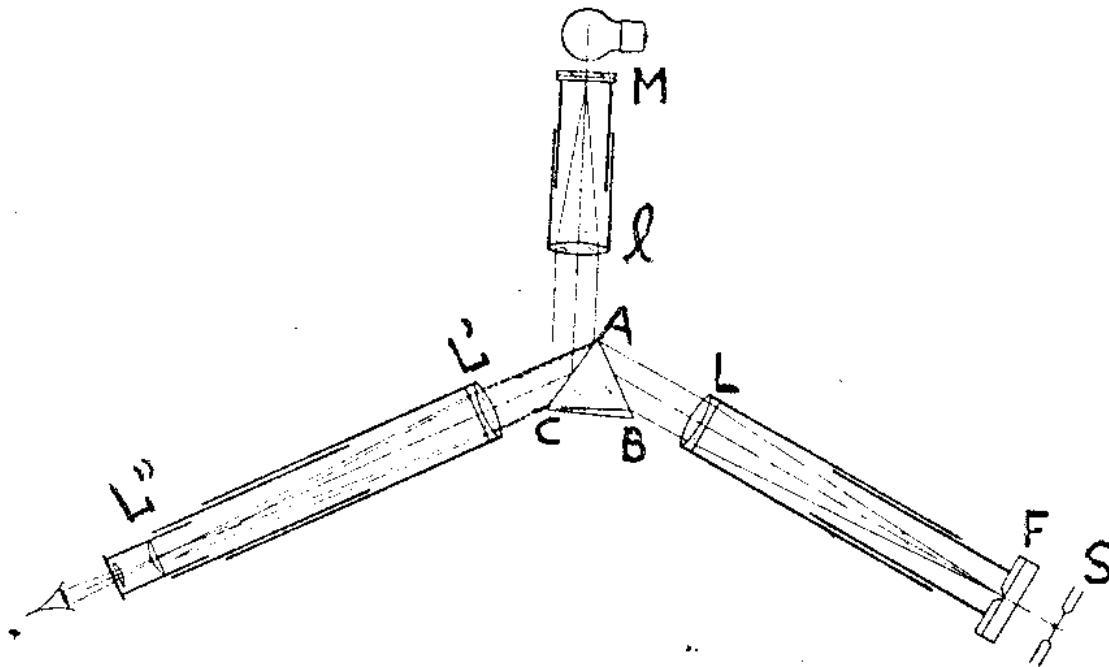


Fig.1.Schéma d'un spectroscopie

A la sortie du collimateur, le faisceau de rayons parallèles tombe sur la face AB du prisme qui cause une réfraction et une dispersion. À chaque lumière simple de la source correspond, à la sortie du prisme, un faisceau de rayons parallèles plus ou moins dévié suivant la couleur.

Les divers faisceaux parallèles correspondant aux diverses lumières simples tombent sur une lentille **L'** et donnent, dans son plan focal, une série d'images réelles de la fente formant un spectre réel qu'on observe à l'aide de la lentille **L''** fonctionnant comme une loupe. L'ensemble des lentilles **L'** et **L''** constitue la *lunette*.

Il est utile d'avoir dans le spectre des points de repère. Une lame de verre **M** (micromètre) sur laquelle sont tracés des traits équidistants est placée dans un troisième tube et dans le plan focal d'une lentille **L**. Les rayons parallèles provenant de la lentille **L** viennent se réfléchir sur la face AC du prisme et forment dans la lunette **L' L''** une image qui superpose à celle du spectre.

2.3 Spectroscopie d'absorption UV-vis

La spectroscopie d'absorption consiste à mesurer l'atténuation de l'intensité de radiations passant au travers d'un milieu transparent contenant l'analyte. Certaines fréquences seront absorbées par l'analyte lorsque celles-ci sont d'énergie égale à l'énergie séparant l'état fondamental et un des niveaux excités. On retrouvera alors quelques termes importants :

- La transmittance, T , correspond à la proportion (intensité) de la lumière qui a traversé l'échantillon. Elle est représentée par l'équation 4 où I représente l'intensité de la lumière qui traverse l'échantillon et I_0 l'intensité de la lumière incidente.:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{éq. 4}$$

- L'absorbance, A , correspond à la proportion de la radiation incidente qui interagit avec l'échantillon irradié. L'absorbance est reliée à la transmittance selon l'équation 5 :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon bc \quad \text{éq. 5}$$

- L'équation 5 démontre aussi que l'absorbance dépend de la concentration molaire volumique, c (nombre de moles de l'espèce étudiée par litre de solution), du trajet optique traversé par la lumière (b) exprimé en cm et du coefficient d'absorptivité molaire (comportement de l'analyte face à l'absorption de radiations) exprimé en L/mol.cm.

Le spectre d'absorption (absorbance vs longueur d'onde) est déterminé en irradiant l'analyte avec une lumière polychromatique (couvrant une large gamme de fréquences) et en mesurant la proportion absorbée à différentes longueurs d'onde. La couleur observée de l'échantillon ne correspond pas à la couleur associée à la longueur d'onde d'absorption mais bien à la couleur complémentaire à celle-ci selon :

Tableau # 1 Couleur correspondant à la longueur d'onde absorbée

Longueur d'onde (nm)	Couleur de l'onde absorbée	Couleur observée
400 à 435	Violet	Jaune-vert
435 à 480	Bleu	Jaune
480 à 490	Bleu-vert	Orange
490 à 500	Vert-bleu	Rouge
500 à 560	Vert	Pourpre
560 à 580	Jaune-vert	Violet
580 à 595	Jaune	Bleu
595 à 650	Orange	Bleu-vert
650 à 750	Rouge	Vert-bleu

3. Mode opératoire

3.1 Étude des spectres d'émission

3.1.1 Étalonnage du spectroscopie

1. Placez, suivant la verticale, à une distance de 3 mm de la fente F le tube d'hélium (He). Ouvrez la fente F d'environ 1 mm pour faire une observation préliminaire du spectre. Refermez ensuite lentement l'ouverture jusqu'à ce que les lignes du spectre apparaissent claires et bien délimitées.
2. Faites un tableau des lectures de l'échelle du spectroscopie et des longueurs d'onde correspondantes. Ces longueurs d'onde sont données sur la charte des spectres.
3. Sans déplacer le spectroscopie, remplacez le tube d'hélium par le tube de mercure (Hg). Faites un tableau analogue au précédent.

3.1.2 Spectre de l'hydrogène

1. Placez un tube contenant de l'hydrogène (H_2) comme source lumineuse dans le spectroscopie. Déterminez seulement les lectures sur l'échelle correspondant aux différentes longueurs d'onde.
2. Observez le spectre d'autres éléments ou substance (azote, néon, chlore, dioxyde de carbone).

Attention: Aux bornes des tubes la différence de potentiel est énorme!!



3.2 Étude des spectres d'absorption

1. Laissez réchauffer un spectrophotomètre (modèle à déterminer) et choisissez un ensemble de deux cuvettes pairées (comme à l'expérience #1).
2. Sélectionnez la longueur d'onde de 400 nm et ajustez le 0 et le 100% de transmittance.
3. Mesurez la transmittance de votre échantillon à cette longueur d'onde.
4. Répétez les étapes 2 et 3 en augmentant la longueur d'onde sélectionnée de 20 nm à chaque fois.
5. N'oubliez pas de noter la concentration de votre échantillon.

4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Résumé des manipulations sous la forme d'un organigramme
4. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Données et observations (2,5 pts)

Tableau #1 Mesures spectroscopiques de spectres d'émission

	Longueur d'onde λ (nm)	Couleur observée	Position sur le micromètre
He			
Hg			
H ₂			

- Calculez l'absorbance à partir du pourcentage de transmittance et traitez le spectre d'absorbance de votre solution de sel (A vs λ). Je vous recommande d'utiliser Excel pour vos calculs et graphique. Si vous avez besoin d'aide, demandez simplement ☺ .
- Déterminez graphiquement la λ_{\max} de votre sel aqueux. (Attention : Vous devez lisser la courbe à la main même si le graphique est fait avec Excel, ne faites tracer que vos points...)
- Calculez le coefficient d'absorptivité molaire de la solution aqueuse de votre sel. Évidemment vous devrez avoir noté la concentration de la solution quand vous étiez au laboratoire.

4. Résultats (3,0 pts) ***** La qualité des résultats est évaluée*****

Tableau # 3 Étude du spectre d'émission de l'hydrogène

λ raie observée (nm)	λ raie prévue (nm)	Couleur observée	% Écart
Constante de Rydberg calculée :			
Constante de Rydberg prévue :			
% d'écart :			

Tableau # 4 Étude du spectre d'absorption de _____ dans l'eau

λ_{\max} (nm)	
Concentration molaire volumique (M)	
ϵ (L/mol.cm)	
Couleur absorbée	
Couleur observée	