

L'INTERACTION de la lumière avec la matière est intimement liée à la structure énergétique de cette dernière. Il est donc possible en analysant le devenir de la lumière par passage dans un matériau d'avoir accès à des informations précieuses sur celui-ci. Selon l'énergie du rayonnement incident, on pourra obtenir des renseignements sur la structure électronique d'une entité, la nature des liaisons chimiques présentes ou encore sur la disposition relative des noyaux. Dans les programmes actuels de physique-chimie de l'enseignement secondaire, les élèves sont confrontés notamment à la spectroscopie UV-Visible, à la spectroscopie IR (infrarouge) et à la spectroscopie de RMN (résonance magnétique nucléaire).

Cet article a pour but de rappeler quelques notions de spectroscopies tout en indiquant des références permettant de les approfondir. Pour une approche plus complète, on pourra consulter l'article de l'arpenteur du web correspondant :

- ◆ Guy Bouyrie, « L'arpenteur du web : spectroscopies VIS, IR, UV et RMN », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 961, p. 331-348, février 2014.

Dans cet article, après un rappel sur les principes des différentes spectroscopies, un panorama des ressources disponibles en ligne est présenté.

1. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

1.1. Quantification de l'énergie et spectroscopie

Les niveaux d'énergie d'une entité chimique sont quantifiés, cela signifie que seules certaines valeurs sont accessibles. La connaissance de l'énergie d'un photon absorbé donne alors accès à la différence d'énergie entre deux niveaux.

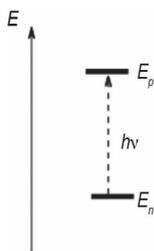


Figure 1

L'énergie du photon absorbé $h\nu$ est alors égale à la différence d'énergie entre les niveaux $E_p - E_n$.

Le principe de la spectroscopie d'absorption consiste à envoyer un rayonnement d'intensité I_0 sur un échantillon à étudier. On mesure l'intensité transmise I à la sortie de l'échantillon et on définit l'absorbance A comme

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}. \quad (1)$$

1.2. Loi de Beer-Lambert

Il est possible de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \ell c \quad (2)$$

où c est la concentration de l'espèce qui absorbe, ℓ la longueur du trajet optique dans la solution et ϵ le coefficient d'absorption molaire qui dépend de l'espèce chimique étudiée et de la longueur d'onde du rayonnement.

Cette loi n'est valable que pour des solutions limpides et pas trop concentrées.

1.3. Vu dans *Le Bup* : la loi de Beer-Lambert

Dans cette rubrique, nous citons quelques articles récents du *Bup* qui présentent une approche originale de la loi de Beer-Lambert. Chaque article sélectionné est référencé, avec un court résumé de présentation.

- ◆ Jonathan Piard, Jean-Pierre Placial-Marzin et Clément Doré, « Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de bromophénol », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 110, n° 987, p. 1167-1191, octobre 2016.
Dans cet article, après avoir rappelé dans une première partie l'origine de la couleur, il est détaillé comment préparer une solution à base de BBP (bleu de bromophénol) qui permettra à travers différentes expériences un questionnement sur la perception des couleurs par les êtres humains et sur la loi de Beer-Lambert.
- ◆ Patrice Marchou, Renaud Mathevet, Étienne Jammes, Charlotte Fabre, Nabil Lamrani, Sabine Martin, Jean-Paul Castro et Sebastian Staacks, « Une approche quantitative de la loi de Beer-Lambert avec un smartphone (première partie) », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1017, p. 1079-1089, octobre 2019.
Cet article montre un réel usage scientifique permis par la qualité intrinsèque des capteurs intégrés aux smartphones. Il présente une étude détaillée de l'absorption de la lumière et sa comparaison avec les modèles physiques classiques. Les mesures et incertitudes associées permettent une confrontation quanti-tative avec la loi de Beer-Lambert.
- ◆ Jonathan Piard et Jérôme Randon, « L'absorbance : comment rendre sa compréhension plus lumineuse aux yeux des apprenant-es », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 115, n° 1037, p. 909-925, octobre 2021.
Dans cet article, les auteurs proposent de revenir sur la définition de l'absorbance et de discuter notamment des imprécisions (voire incompréhensions) que peut induire l'illustration la plus communément utilisée dans la littérature pour introduire cette notion. Pour remédier à celles-ci,

ils proposent de détailler pourquoi il est nécessaire de prendre en compte toutes les contributions à l'absorbance et comment est réalisée la mesure expérimentale de cette dernière. Le principe des mesures dans le cas des spectrophotomètres simple et double faisceaux est exposé ainsi que les conditions opératoires optimales dans chacun des cas. La dernière partie est consacrée à l'analyse de la contribution des cuves et des solvants lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption.

2. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

2.1. Principe

La spectroscopie UV-Visible permet d'étudier les transitions entre niveaux d'énergie électronique des entités. Une solution d'une entité aura la couleur complémentaire de celle absorbée.

2.2. Vu dans *Le Bup*

La spectroscopie UV-Visible est indiquée dans les programmes pour son utilisation dans les dosages par étalonnage ou pour l'identification d'une espèce chimique. Elle peut également être mise à profit pour illustrer d'autres notions. Nous recensons ici quelques articles de *Bup* utilisant la spectroscopie UV-Visible et abordant les notions présentes dans les programmes actuels.

2.2.1. Dosages

- ◆ Antoine Le Lirzin, « Dosages spectrophotométriques et stœchiométrie de la dissolution : un (long) TP de première S », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1011, p. 213-218, février 2019.
Le dosage spectrophotométrique successif des ions ammonium et des ions fer contenus dans des solutions de sulfates doubles de fer et d'ammonium permet de distinguer le sel de Mohr et l'alun ferrique ammoniacal contenus dans deux flacons anonymés.
- ◆ Christine Simon, « Travaux pratiques d'actualité : vin bleu et sang bleu », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 114, n° 1026, p. 711-730, juillet-août-septembre 2020.
À l'issue d'une étude d'articles journalistiques et scientifiques traitant des vins bleus en 2019 d'une part et de la maladie nommée du sang bleu d'autre part, cet article présente des travaux pratiques constituant trois applications possibles au lycée.
- ◆ Jonathan Piard, Laura Nodin, Franck Maisonneuve et Catherine Adam, « Méthode des ajouts dosés : principe et applications », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 965, p. 931-954, juin 2014.
Cet article expose les principes et fondements de la méthode des ajouts dosés (aussi nommée méthode des additions connues). Cette méthode constitue une alternative intéressante à la méthode de la droite de calibration afin de déterminer la concentration d'un analyte donné. Celle-ci possède notamment comme avantage la prise en compte des effets de matrice (i.e. du réel milieu environnant de l'analyte). Les protocoles opératoires suivis sont détaillés et les

résultats obtenus sont discutés et comparés à ceux obtenus dans la littérature par la méthode de la droite d'étalonnage.

2.2.2. Suivi cinétique

- ◆ Arthur Saintier, « Suivi cinétique de la formation du diiode à l'aide d'un téléphone portable », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 114, n° 1022, p. 261-270, mars 2020.
Cet article présente une approche expérimentale utilisant le téléphone portable et les possibilités qu'il offre dans le cadre d'une séance de travaux pratiques de chimie en classe de terminale enseignement de spécialité. Cette séance a pour but de mettre en lumière le principe du suivi cinétique d'une transformation chimique par mesure de l'absorption lumineuse.
- ◆ Sandrine Farina et Pascal Clerc, « Traitement de données cinétiques expérimentales à l'aide de Python », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1001, p. 363-376, février 2018.
Cet article a pour objectif de montrer comment le langage Python peut être utilisé lors d'une séance de travaux pratiques de cinétique chimique pour traiter des données expérimentales afin d'avoir accès à divers paramètres cinétiques. La décoloration de l'érythrosine par les ions hypochloreux est suivie par spectrophotométrie visible.
- ◆ Kader Médjahdi, « Filtrage optique à absorbance variable : verre photochromique pour lunettes », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 110, n° 981, p. 267-273, février 2016.
Cet article présente une étude spectroscopique et cinétique du phénomène de photochromisme mise en jeu dans un verre ophtalmique commercialisé pour la correction optique. L'étude des spectres d'absorption induite par insolation ultraviolette à 365 nm montre que les caractéristiques spectrales restent identiques dans les phases d'assombrissement et d'éclaircissement du verre. Les différents temps caractéristiques déterminés lors de l'étude cinétique des deux phases précédentes montrent que plusieurs types de molécules photochromes sont utilisés pour générer ce photochromisme. Ces observations expliquent l'effet global résultant de la combinaison des effets de chaque photochrome incorporé dans le verre.
- ◆ Jonathan Piard, Clément Guibert, Corentin Dabard, Noémie Demurget, Mathis Hitier, Nolwenn Mahieu et Lucas Mele, « Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique en terminale scientifique : partie B », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 112, n° 1003, p. 667-682, avril 2018.
Dans cet article, après une brève introduction sur le phénomène de photochromisme, la réaction photochrome dans le cas du 6-NO₂-BIPS est examinée d'un point de vue cinétique. En effet, ce composé peut subir une transformation réversible entre une forme normale (N) et une forme mérocyanine (MC). La cinétique de retour thermique (MC → N) peut être étudiée au niveau terminale scientifique (S). Cette réaction permet d'illustrer l'influence des facteurs cinétiques température, solvant et concentration et aussi de déterminer le temps de demi-réaction.

2.2.3. Courbes de répartition

- ◆ Jonathan Piard, Ran Bi, Aurélien Brion, Rémi Perrin, Lei Shi, Clément Doré et

Gilles Clavier, « Utilisation d'un tampon universel pour l'étude d'indicateurs colorés acido-basiques (par spectrophotométrie UV-Visible) – Partie A : famille des sulfonephthaléines », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1014, p. 559–601, mai 2019. *Dans cet article, après avoir rappelé dans une première partie les définitions relatives aux indicateurs colorés acido-basiques, il est mentionné dans une deuxième partie une méthode expérimentale permettant de déterminer par spectrophotométrie UV-Visible le diagramme de distribution et le pK_a d'un couple acide base d'indicateurs colorés.*

3. SPECTROSCOPIE IR

3.1. Principe

La spectroscopie IR permet d'étudier les transitions entre niveaux d'énergie vibrationnelle d'une entité. Au niveau de l'enseignement, les spectres représentent le plus souvent la transmittance en fonction du nombre d'onde. Si on trace l'absorbance en ordonnée, il est alors possible d'utiliser la loi de Beer-Lambert.

3.2. Vu dans Le Bup

- ◆ Christophe Genin, « Présentation des spectres infrarouges », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1011, p. 185–190, février 2019. *Cet article évoque la présentation des spectres infrarouges et son évolution avec les instruments et les outils de traitements de données. Alors que traditionnellement la transmittance était l'unité de mesure employée, l'absorbance la remplace plus fréquemment. En revanche, le nombre d'onde demeure la référence même si l'échelle, elle, peut être inversée sur le graphique. De nouvelles perspectives pédagogiques émergent qui relient plus logiquement les spectres infrarouges (IR) et les spectres UV-Visibles.*
- ◆ Charlène Lucas-Valmalle, « Enquête policière et démarche d'investigation en filière STL : introduction à l'analyse des spectres UV-Visible et infrarouge », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 110, n° 981, p. 243–266, février 2016. *Cet article présente une activité documentaire et expérimentale proposée à des élèves de la filière STL-SPCL. Mettant en œuvre la démarche d'investigation au travers d'une tâche complexe sur le thème d'une enquête de police scientifique, cette activité a pour objectif d'initier les élèves à l'analyse des spectres UV-Visible et infrarouge. Au cours de l'activité, les élèves évoluent en autonomie pour identifier les composés présents au sein d'échantillons prélevés sur une scène de crime et résoudre l'enquête.*
- ◆ Sylvain Clède, « Dosage par spectroscopie infrarouge : méthodologie pour établir une courbe d'étalonnage / application à la détermination d'un coefficient de partage », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 115, n° 1031, p. 219–232, février 2021. *Après avoir défini la notion de fenêtre de transparence spectrale d'un solvant, la courbe d'étalonnage de la cyclohexanone dans le cyclohexane est établie, permettant la détermination du coefficient d'absorption molaire relatif à la liaison C=O en application de la loi de Beer-Lam-*

bert. Cette courbe est exploitée pour déterminer le coefficient de partage de cette cétone entre l'eau et le cyclohexane.

4. SPECTROSCOPIE DE RMN

4.1. Principe

La spectroscopie de RMN est abordée en spécialité SPCL (Sciences physiques et chimiques de laboratoire) de terminale STL (Sciences et technologies de laboratoire). Comme son nom l'indique, il s'agit d'une spectroscopie de résonance et non d'absorption. Une onde magnétique va permettre d'analyser un écart entre les niveaux magnétiques de spin d'un noyau ce qui donnera des renseignements sur son environnement. Lors de l'introduction en terminale scientifique en 2012, beaucoup de formations académiques ont été proposées. On pourra notamment consulter sur le site de l'académie d'Orléans-Tours la [conférence de Thomas Zabulon](#).

4.2. Détermination de structure

La spectroscopie de RMN est principalement utilisée en lien avec la spectroscopie IR pour la détermination de structure en chimie organique. Une vidéo du site mediachimie montre un exemple intéressant et permet de voir [un spectromètre RMN](#).

On pourra consulter également l'article suivant d'André Gilles :

- ◆ André Gilles, « Analyse des spectres IR et RMN d'une molécule », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 948, p. 1057-1070, novembre 2012.
L'analyse des spectres IR et H-RMN d'une molécule de formule brute C_4H_8O est conduite en attirant l'attention sur les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres pris sur les sites Internet où ils sont disponibles librement.