

Chapitre¹ Analyse quantitative en spectroscopie UV-Visible

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

Module : Spectroscopie atomique et moléculaire - Niveau Master 1

Version corrigée, améliorée et augmentée

Résumé

L'analyse quantitative est l'opération qui consiste à déterminer, au moyen de méthodes d'analyse physique ou/et chimique, la concentration des substances chimiques. En revanche, l'analyse qualitative porte uniquement sur la vérification de l'existence ou non d'une substance chimique. Dans ce chapitre, on abordera la spectroscopie UV-Visible dans le cadre **uniquement de l'analyse quantitative** des bandes d'adsorption. Les étudiants (es) auxquels est destiné ce cours sont censés maîtriser tous les aspects liés aux transitions électroniques des orbitales (σ , π) ainsi que leurs caractères liante, antiliante et non-liante. Ils sont aussi censés connaître les transitions énergétiques impliquant les niveaux vibrationnel et rotationnel des molécules ainsi que les effets bathochrome et auxochrome ... etc. On rappelle qu'un chromophore est un groupement d'atomes responsable de l'absorption du rayonnement UV-Visible. De plus, la présence de liaisons multiples et de doublets non-liants permettent l'absorption du rayonnement UV-Visible. Pour les étudiants (es) ayant déjà acquis ces notions, peuvent passer directement à la partie Analyse Quantitative, cf. (V).

Au sujet de la quantification de l'énergie, *Gaston Bachelard* disait :

" ... Sans quanta d'énergie nous ne pouvons pas comprendre l'arithmétique fondamentale de la matière et du rayonnement "

Cf. Gaston Bachelard - Mathématicien et Philosophe des sciences
L'activité rationaliste de la physique contemporaine, Pres. Univ. de France.

TABLE DES MATIÈRES

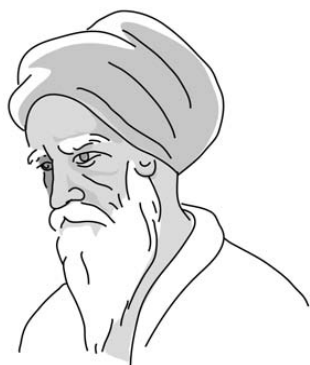
I	Rappel théorique	2
II	Absorption : modèle phénoménologique	4
III	Absorption : modèle quantique	5
IV	Loi de Beer-Lambert	6
V	Analyse quantitative	7
V-A	Choix de la longueur d'onde de travail	7
V-B	Intégrale des spectres	8
	V-B1 Correction de la ligne de base	8
	V-B2 Déconvolution des spectres	9
V-C	Détermination de la concentration	9

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université de Montpellier et docteur en Chimie de l'Université de Béjaïa.

Site web : voir <http://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Document fait le 01.12.2020.

V-C1	Analyse monocomposant	9
V-C2	Analyse multicomposants - Méthode algébrique	10
V-C3	Analyse multicomposants - Régression linéaire multiple	12
V-D	Exploitation des spectres dérivés	13
V-E	Mesure de la cinétique	14
V-F	Limite de détection	15
V-G	Limite de quantification	16
VI	Annexe	17
VI-A	Élargissement par effet Doppler	17
VI-B	Élargissement par effet Lorentz	18



Ibn al- Haytham

Ibn al-Haytham (965 Irak - 1039 Égypte) de son vrai nom *Abu Ali al-Hasan Ibn al-Hasan Ibn al-Haytham*, plus connu en occident sous le nom d'*Alhazen*. Il fut le premier à analyser les rayons lumineux arrivant jusqu'à l'œil. Avant l'avènement des travaux de *Ibn al-Haytham* sur l'optique, on pensait que l'œil humain devait émettre un « rayon visuel » pour voir. Il a démontré que la lumière parte des objets pour parvenir à nos yeux. Il a également développé, entre autre, des travaux très prolifiques sur la réflexion et la réfraction de la lumière. Son œuvre *Opticae thesaurus* (Traité d'optique) fut un ouvrage de référence de toute la physique médiévale occidentale. Il est décrit comme le premier véritable scientifique, ayant formalisé, théorisé et mathématisé les sciences des savants grecques.

I. RAPPEL THÉORIQUE

Une onde électromagnétique (EM), comme son nom l'indique, est une association d'un champ électrique ($\vec{E}(t)$) et d'un champ magnétique ($\vec{B}(t)$). L'oscillation des deux composantes électrique et magnétique est montrée sur la figure ci-dessous

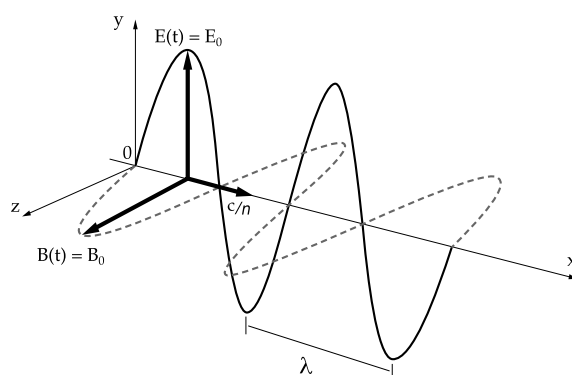


FIGURE 1: Une onde EM sinusoïdale polarisée linéairement et se propageant suivant Ox dans un milieu de propagation d'indice de réfraction n .

Si l'on considère uniquement la composante électrique, le rayonnement de fréquence ν ($\nu = c/\lambda$) se propageant dans le vide dans la direction ox s'écrit simplement :

$$E(x, t) = E_0 \times \cos \left[2 \pi \nu \left(t - \frac{x}{c} \right) \right] \quad (1)$$

C'est le champ électrique du rayonnement au point d'abscisse x et à l'instant t . Dans un milieu d'indice de réfraction n , la vitesse du rayonnement EM vaut $v = c/n$. La mécanique quantique nous enseigne que chaque particule est associée à la propagation d'une onde EM (dualité onde-particule). Cette particule se déplace avec l'onde à une vitesse c dans le vide et elle présente une masse au repos nulle, elle est appelée *photon*. Chaque photon associé à une onde EM monochromatique de fréquence ν transporte une énergie égale au *quantum* d'énergie E

$$E = \frac{h c}{\lambda} = h \nu \quad \text{relation de Planck} \quad (2)$$

Avec, $h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$ est la constante de *Planck* et $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ est la vitesse de l'onde EM dans le vide (avec un indice de réfraction $n = 1$). Un rayonnement EM est donc associé à un faisceau de photons. Dans le cas d'un rayonnement *monochromatique* (une seule λ), les photons ont tous la même énergie. Au contraire, un rayonnement *polychromatique* (plusieurs λ) est constitué de photons ayant des énergies différentes.

Par ailleurs, quand on chauffe un corps, celui-ci dégage de la chaleur. Cela veut dire que le corps rayonne de l'énergie EM infrarouge même s'il n'émet aucune lumière visible. D'après la théorie du corps noir, un corps chauffé émet un rayonnement électromagnétique continu caractéristique de sa température. Un corps noir est un corps théorique qui absorbe totalement toute forme d'énergie (quelle que soit sa longueur d'onde). D'un autre côté, il réémet totalement, en rayonnant, toute l'énergie qu'il l'absorbe (il n'y a ni réflexion, ni diffusion, ni transmission). On comprend ainsi, qu'un corps noir n'est parfaitement noir que dans le cas particulier où aucune énergie ne lui est transmise ! La distribution de l'énergie dans le spectre du corps noir est donnée par le formule de *Planck* :

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8 \pi h c}{\lambda^5} \times \frac{1}{\exp \left(\frac{h c}{\lambda k_B T} \right) - 1} \quad (3)$$

L'émission maximale a lieu pour une longueur d'onde λ_m dépendante de la température, suivant la *loi de Wien* :

$$\lambda_m T = 2.9 \times 10^{-3} [K m] \quad (4)$$

La couleur de la lumière émise par une source lumineuse est liée à sa température. Plus la température est élevée, plus le spectre de la lumière émise contient des radiations ayant des longueurs d'ondes de plus en plus courtes.

Le phénomène de diffusion regroupe à la fois la diffraction, la réfraction ainsi que la réflexion. La loi de *conservation de l'énergie* impose :

$$\underbrace{\Phi_i}_{\text{flux incident}} = \underbrace{\Phi_t}_{\text{flux transmis}} + \underbrace{\Phi_d}_{\text{flux diffusé}} + \underbrace{\Phi_a}_{\text{flux absorbé}} \quad (5)$$

La proportion des différents modes d'interaction pouvant être observés est dépendante de la longueur d'onde (λ) du faisceau incident et du diamètre (ϕ) de la particule, suivant la relation :

$$\chi = \frac{\pi \phi}{\lambda} \quad (6)$$

χ étant le paramètre de taille.

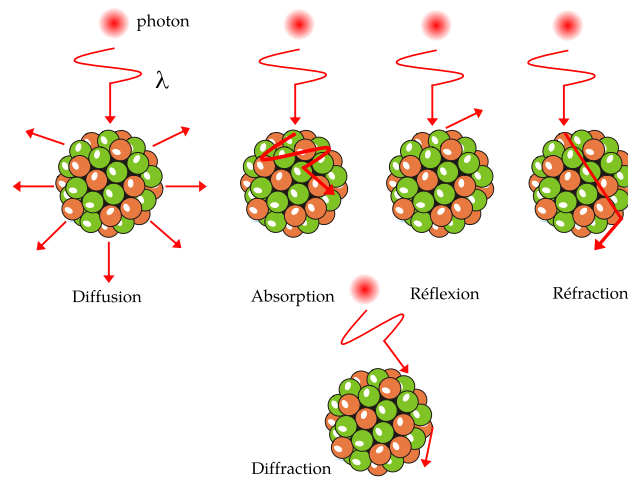


FIGURE 2: Modes d'interaction entre un rayonnement EM et une particule.

- $0.3 < \chi < 30$: Absorption et réfraction
- $\chi < 0.3$: Diffusion *Tyndall* ou *Rayleigh*
- $\chi > 30$: Diffraction (Théorie de *Mie*)

II. Absorption : modèle phénoménologique

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'interaction d'un rayonnement EM avec la matière engendre de multiples phénomènes physiques pouvant être observés : la réflexion, la diffraction, la réfraction et l'absorption. Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, seule l'absorbance est prédominante avec une contribution de la diffusion plus au moins significative ($\sim \frac{1}{\lambda^4}$). La spectrophotométrie UV-visible, est un type d'analyse chimique développé pour la détection des composés chimiques qui absorbent des rayonnements EM situés dans le domaine spectral ultraviolet-visible. Dans le modèle phénoménologique, l'atténuation d'un faisceau EM monochromatique par une solution absorbante est décrite comme suit : l'intensité du rayonnement EM transmis I après absorption de la solution dépend d'un coefficient d'absorption $\sigma(\lambda)$, de la longueur l du trajet optique et de la concentration c de la solution absorbante. On doit cette relation à *Beer-Lambert*. Cette dernière s'exprime mathématiquement par l'équation :

$$- \underset{\text{diminution}}{dI} = \sigma(\lambda) I dx \implies I = I_0 \exp(-\sigma(\lambda) l) \quad (7)$$

Le signe moins traduit une diminution de l'intensité. Le coefficient d'absorption monochromatique $\sigma(\lambda)$ quantifie la diminution du flux transporté par le rayonnement EM de longueur d'onde λ après avoir traversé une *distance unité* dans le milieu. Ce coefficient est donné par la relation :

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0 \times \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \kappa}{\Delta \lambda_D} \right) \right]^2 \quad (8)$$

À partir de cette relation, on constate que l'allure de $\sigma(\lambda)$ est celle de la courbe de **Gauss** (loi normale). κ est une constante numérique valant $\kappa = 1.665109222$. Le paramètre $\Delta \lambda_D$ représente la largeur à mi-hauteur de la distribution $\sigma(\lambda)$. Cet élargissement est dû à l'effet Doppler. La forme de ce spectre résulte du phénomène physique d'absorption du rayonnement EM par les molécules de la substance absorbante, de l'influence des composants du spectromètre et des conditions de mesure. En d'autres mots, si on avait uniquement une *absorption pure*, le spectre serait décrit par la fonction

de Dirac $\sigma(\lambda) = \sigma_0 \delta(\lambda - \lambda_0)$. Dans cette dernière équation, σ_0 représente l'amplitude du spectre et $\delta(\lambda - \lambda_0)$ la position du pic à λ_0 . Le coefficient d'absorption (ou intensité d'absorption) $\sigma(\lambda)$ présente un *maximum d'absorption* à λ_0 tel que $\sigma(\lambda = \lambda_0) = \sigma_0$.

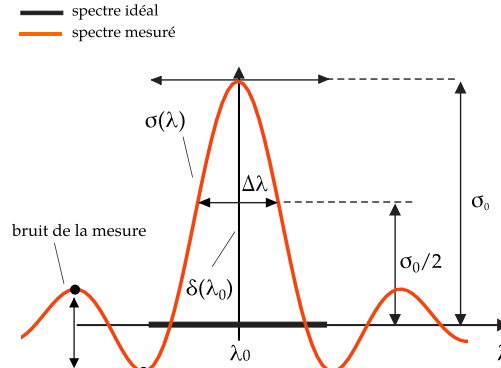


FIGURE 3: Spectre d'absorption

En annexe, nous décrivons succinctement l'origine des contributions $\Delta\lambda_D + \Delta\lambda_L$ (élargissement par les effets *Doppler* et *Lorentz*) ayant pour effet l'élargissement du spectre d'absorption.

III. Absorption : modèle quantique

Dans ce modèle on considèrera un système à deux niveaux d'énergie (E_1 et E_2 , avec $E_2 > E_1$). De plus, ces niveaux d'énergie sont non dégénérés (le système est dans un seul état possible pour chacun de ces deux niveaux). On notera N_1 et N_2 les populations respectivement des niveaux d'énergie E_1 et E_2 . La population totale $N_1 + N_2$ demeure constante. À l'équilibre thermique, le rapport des populations des deux niveaux est donné par la statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (9)$$

En envoyant sur N_1 particules dans l'état inférieur de la transition, un rayonnement EM d'énergie $E = h\nu$ et de densité spectrale $\rho(\nu)$, la population de particules $dN_{1 \rightarrow 2}$ qui pendant le temps dt vont absorber des photons du rayonnement s'écrit :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = A_{12} N_1 \rho(\nu) dt \implies N_{1 \rightarrow 2}(t) = N_1 \exp(A_{12} N_1 \rho(\nu) t) \quad (10)$$

Avec, A_{12} est le *coefficient d'Einstein pour l'absorption*. La densité spectrale est donnée par l'équation Planck (3). Ainsi, le nombre de particules absorbant la radiation augmente suivant une *cinétique d'ordre un*. Le coefficient A_{12} peut être calculé théoriquement par la *mécanique quantique*. Notons, par ailleurs, qu'en absence d'un rayonnement excitateur, la population d'un niveau excité diminue d'elle-même par suite de l'émission spontanée de photons, suivant :

$$N_{2 \rightarrow 1} = N_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (11)$$

Avec τ est la *durée de vie du niveau*. Ce coefficient est lié aux probabilités des transitions découlant de ce niveau.

IV. Loi de Beer-Lambert

Nous avons mentionné dans les sections précédentes, que dans le cadre du modèle phénoménologique, l'absorption s'apparente à une simple atténuation du rayonnement EM incident. Regardons maintenant de plus près de ce qui se passe, à l'échelle moléculaire, et voir le mécanisme d'atténuation du faisceau EM. Nous avons, en moyenne, $dN = -\sigma(\lambda) N dx$ photons qui sont atténués lors de la traversée d'une épaisseur dx de matière située entre les abscisses x et $x + dx$. Le *libre parcours moyen* $\bar{\lambda}$ d'un photon à travers cette matière s'écrit :

$$\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \frac{1}{N_0} \int_0^\infty x dN = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty \sigma x N dx \quad \text{avec} \quad N = N_0 \exp(-\sigma(\lambda) x) \\ \Rightarrow \bar{\lambda} &= \frac{1}{N_0} \int_0^\infty \sigma N_0 \exp(-\sigma x) x dx = \sigma \int_0^\infty x \exp(-\sigma x) dx\end{aligned}$$

Le signe moins dans $-dN = \sigma(\lambda) N dx$ exprime juste une diminution. Ainsi, on aura :

$$\begin{aligned}\Rightarrow \sigma \int_0^\infty x \exp(-\sigma x) dx &= \sigma \left[-\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right]_0^\infty \Rightarrow \\ \bar{\lambda} &= \sigma \left\{ \lim_{x \rightarrow +\infty} \left[-\frac{(1 + \sigma x) \times \exp(-\sigma x)}{\sigma^2} \right] + \frac{1}{\sigma^2} \right\} = \sigma \left\{ 0 + \frac{1}{\sigma^2} \right\} \\ \Rightarrow \bar{\lambda} &= \frac{1}{\sigma(\lambda)}\end{aligned}\tag{12}$$

On obtient donc une corrélation négative entre le coefficient d'absorption de la substance et le libre parcours moyen du photon au sein de la substance. Autrement dit, plus la substance est absorbante (σ est élevé) plus le rayonnement EM incident est atténué ($\bar{\lambda}$ est faible).

En considérant un élément dl du trajet optique l , la diminution de l'intensité du rayonnement UV-Visible s'exprime mathématiquement par $\frac{-dI}{I}$. Ainsi, pour une concentration et une longueur d'onde données, cette diminution se traduit mathématiquement par :

$$\frac{-dI}{I} = \epsilon(\lambda) c dl \Rightarrow \int_{I(l=0)}^{I(l)} \frac{dI}{I} = -\epsilon(\lambda) c \int_{(l=0)}^l dl\tag{13}$$

Évidemment, cette écriture stipule que $\epsilon(\lambda)$, donc l'absorption, ne change pas pour chaque élément dl du trajet optique total l . L'intégration de l'équation ci-dessus conduit à :

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\epsilon(\lambda) c l \Rightarrow I = I_0 \exp(-\epsilon(\lambda) c l)\tag{14}$$

Comme il a été mentionné précédemment, les spectres UV-Vis ont la particularité d'avoir un profil d'absorption large. En effet, un profil *Gaussien* constitue une bonne approximation de l'allure théorique de ces spectres :

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_0 \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta \lambda} \right)^2 \right]\tag{15}$$

Expérimentalement, on caractérise l'absorption d'une molécule à la longueur d'onde λ , en mesurant l'intensité I_t du rayonnement EM transmis par rapport à l'intensité I_0 du rayonnement incident. On définit alors l'absorbance (A), ou *densité optique* de la solution comme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = \epsilon(\lambda) l c \quad (16)$$

Cette relation peut être utilisée soit en *logarithme décimale* ou bien en *logarithme népérien*. De la même façon là aussi, la densité optique est une fonction à plusieurs variables. Pour une longueur de trajet optique donnée, on écrira :

$$A = f(c, \lambda) = \underbrace{cl\epsilon_0}_{\text{ampli. du spectre}} \exp \left[- \left(\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda} \right)^2 \right] \quad (17)$$

La densité optique aura l'allure de la distribution $\epsilon(\lambda)$ ¹, il y a juste l'amplitude du spectre qui change. Afin d'alléger l'écriture de la loi de Beer-Lambert, on écrira simplement

$$\Rightarrow A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = cl\epsilon_\lambda \quad (18)$$

Avec T est la transmittance. Il faudra garder à l'esprit que lorsqu'une substance chimique absorbe c'est son ϵ_λ qui change.

V. Analyse quantitative

A. Choix de la longueur d'onde de travail

Lors de la mesure de l'absorbance d'un composé chimique donné pour déterminer sa concentration (qui est l'inconnue), il est fortement conseillé de choisir la longueur d'onde λ_{max} . Cette dernière correspond à une absorbance maximale A_{max} (ou encore ϵ_{max}). Le choix de λ_{max} est justifié par la nécessité de minimiser l'incertitude sur l'absorbance. Il faut savoir que lorsqu'on mesure la concentration d'une substance, on considère un rayonnement UV-Visible parfaitement monochromatique (une seule λ). En réalité, ce rayonnement incident n'est pas parfaitement monochromatique, il est formé d'une bande passante. Cette dernière est constituée d'un intervalle de longueur d'onde $\Delta\lambda$. Ainsi, cette incertitude sur la longueur d'onde va se répercuter sur l'absorbance mesurée. Le choix de la longueur d'onde de travail est illustré sur le graphe ci-dessous.

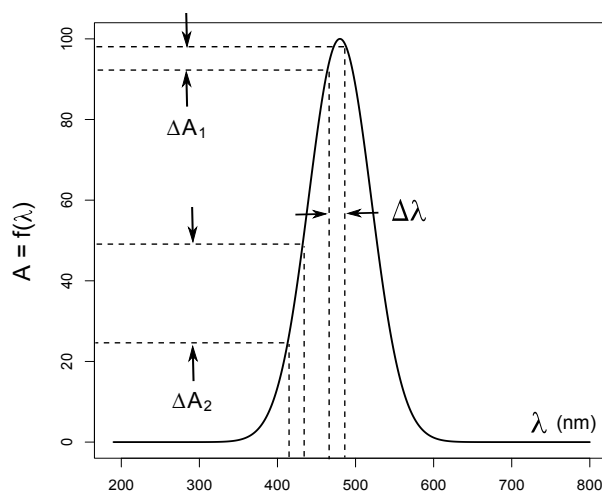
Comme le montre clairement ce graphique, plus la longueur d'onde est choisie au voisinage du maximum d'absorption, plus l'incertitude sur l'absorbance est faible. Pour une même bande passante $\Delta\lambda$, nous avons $\Delta A_1 < \Delta A_2$, d'où le choix de λ_{max} . D'un autre côté, l'erreur relative commise sur la concentration est :

$$\frac{\Delta c}{c} \% = \frac{1}{A} \times \frac{\exp(\Delta A)}{\exp(-A)} \quad (19)$$

En traçant cette fonction pour une incertitude ΔA donnée, on obtient une parabole dont le minimum est compris dans la gamme $A = [1.00 \text{ à } 1.50]$. C'est la gamme optimale des absorbances conduisant à une précision optimale sur la concentration. Le choix de la longueur d'onde de travail impacte également la *sensibilité*² du spectrophotomètre. La sensibilité peut être vue comme le pouvoir de discrimination de l'absorbance pour une très faible variation de la concentration de la substance.

1. $\epsilon(\lambda)$ dépend également de la température. Cette dépendance est marquée en milieu gazeux de fait de l'agitation thermique. Dans ce milieu, la température a pour effet l'élargissement des raies spectrales.

2. La sensibilité influe directement sur la limite de détection et de quantification du spectrophotomètre. Cet aspect est discuté à la fin du chapitre.

FIGURE 4: Effet de l'incertitude $\Delta\lambda$ sur la mesure de l'absorbance

Plus le spectrophotomètre détecte des variations significative de l'absorbance générées par d'infime variations de la concentration, plus l'appareil en question est sensible. Cette définition se traduit mathématiquement par la relation³ :

$$\frac{dA}{dc} = l \epsilon(\lambda) \quad (20)$$

La Gaussienne (15) est maximale pour $\lambda = \lambda_0$, usuellement on note $\lambda_0 = \lambda_{max}$. Ceci implique une dérivée maximale pour la relation (20) :

$$\frac{dA}{dc} = l \epsilon(\lambda = \lambda_{max}) \quad (21)$$

On comprend ainsi que lorsque $\lambda = \lambda_{max}$, la sensibilité du spectrophotomètre devient maximale.

B. Intégrale des spectres

La première analyse quantitative qu'il est possible d'établir est de quantifier l'intégrale de chaque spectre. Cette analyse aura pour objectif, la détermination des proportions relatives des constituants présents dans la solution. Mais avant cela et dans le but d'avoir une analyse pertinente et crédible, il faudra corriger la ligne de base des spectres et réaliser une déconvolution le cas échéant. Les spectres UV-Visible ont la spécificité d'avoir une ligne de base très déformée et des profils très larges. C'est pour cette raison qu'on parle plutôt de bandes d'absorption au lieu de spectres d'absorption. Ces distorsions sont causées en partie par les effets du solvant, l'effet du pH, l'effet de la lumière parasite ainsi que les transitions vibrationnelle et rotationnelle impliquées lors d'une transition électronique. Un exemple d'application, portant sur les opérations mathématiques mentionnées précédemment, sera donné à la fin de cette section.

1) **Correction de la ligne de base:** cette opération vise à corriger la dérive et les distorsions de la ligne de base des spectres. La déformation de la ligne de base est provoquée en partie par la diffusion *Tyndall*. La correction de la ligne de base permet d'améliorer l'aspect des spectres ainsi que la précision des calculs (Amplitude, intégrale, largeur à mi-hauteur ...etc). Lorsque la ligne de base des spectres n'est pas totalement plane, l'identification des pics d'intérêt se révèle plus compliqué.

3. La pente de la loi de Beer-Lambert correspond à la sensibilité.

On peut corriger cette ligne de base, en faisant un ajustement (fitting) de ses points par une fonction polynomiale ou bien par une série de fonctions sinusoidales. En pratique, très souvent la ligne de base est modélisée par une fonction polynomiale d'ordre plus au moins élevé :

$$A_{lb} = a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2 + \dots + a_n \lambda^n \quad (22)$$

Les coefficients a_i du polynôme sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Ensuite la ligne est corrigée par soustraction du profil du spectre par le polynôme d'interpolation.

2) **Déconvolution des spectres**: en pratique, on analyse rarement un spectre d'un corps pur. L'échantillon à analyser se trouve plutôt sous forme d'un mélange de plusieurs substances. Afin de réaliser une analyse quantitative, on est ainsi amené à extraire la contribution de chaque substance du spectre global. L'opération mathématique conduisant à la décomposition du spectre du mélange est appelée *déconvolution*. Il existe des méthodes numériques permettant de réaliser cette opération, mais cette discussion dépasse le cadre de ce cours. En revanche, il existe une méthode intuitive mais assez robuste pour déconvoluer le spectre du mélange. Cette méthode, dénommée *essai-erreur*, consiste à décomposer les spectres d'absorption en gaussiennes après avoir soustrait la ligne de base selon :

$$\rho(u; A_0^i, \lambda_0^i, \Delta\lambda^i) = \sum_{i=1}^n A_0^i e^{-\left(\frac{u - \lambda_0^i}{\Delta\lambda^i}\right)^2} \quad (23)$$

Les paramètres d'ajustement sont : $A_0^i, \lambda_0^i, \Delta\lambda^i$ et n , étant le nombre de bandes d'absorption. Soulignons en outre, que la minimisation de l'erreur quadratique χ^2 est le critère considéré afin de fixer le nombre de terme de $\rho(u)$ pour décrire les spectres d'absorption. Par ailleurs, les ajustements peuvent être effectués par exemple au moyen l'Algorithme d'ajustement non-linéaire de Levenberg-Marquardt. Une fois que toutes les étapes mentionnées précédemment ont été réalisées, il est possible désormais de passer au calcul des proportions relatives des substances présentes dans un mélange. Le principe de calcul des proportions est commun à toutes les analyses chimique ou physique impliquant des spectres (chromatographie, spectroscopie RMN ... etc).

C. Détermination de la concentration

1) **Analyse monocomposant: 1ère méthode** - connaissons la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ_λ de la substance, au moyen de la loi de Beer-Lambert, on calcule la concentration inconnue avec :

$$C_x = \frac{A_x(\lambda = \lambda_{max})}{\epsilon_\lambda l} \quad (24)$$

Avec, $A_x(\lambda = \lambda_{max})$ est l'absorbance mesurée, à la longueur d'onde de travail λ_{max} de la substance x .

2ème méthode : dans le cas où l'on connaît pas la valeur de ϵ_λ . La concentration inconnue C_x sera déterminée par comparaison avec un étalon (de concentration connue C_0). On mesure l'absorbance de la substance A_x et pour l'étalon aussi A_0 . La concentration inconnue est calculée selon :

$$C_x = C_0 \times \frac{A_x}{A_0} \quad (25)$$

Néanmoins, il faudra s'assurer du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et vérifier qu'on a bien une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration.

3ème méthode : nous avons également la possibilité de calculer cette concentration à partir de la préparation d'une gamme d'étalons. Cette préparation est conduite en diluant une solution mère en plusieurs solutions filles.

$$\begin{cases} A_0 = \epsilon_\lambda l C_0 \\ A_1 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{C_0}{k} \right) \\ A_2 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{C_0}{2k} \right) \\ A_3 = \epsilon_\lambda l \left(\frac{C_0}{3k} \right) \end{cases} \quad (26)$$

Pour chaque solution on mesure son absorbance. On obtient ainsi une série de couples (C_i, A_i) que l'on peut porter sur un graphique. La droite de régression permet de vérifier, dans la gamme des absorbances considérées, la linéarité de la loi de Beer-Lambert. Elle tient compte aussi des erreurs d'expérimentation. Rappelons que cette loi n'est valable que pour des solutions diluées. Deux inconvénients majeurs peuvent survenir quand on utilise des solutions concentrées :

- Les molécules forment des agglomérats dont l'absorption du rayonnement incident est différente de celle de la molécule isolée. Dans ce cas aussi, la contribution du flux diffusé est importante par rapport au flux absorbé (effet de la taille).
- Saturation du photo-détecteur du spectrophotomètre. Il en ressort donc si l'absorbance mesurée est supérieure à 2, il est fortement recommandé de diluer encore la solution.

2) **Analyse multicomposants - Méthode algébrique**: elle a pour objectif la détermination de la composition d'un mélange. Cette méthode suppose que le spectre de chaque constituant du mélange est connu. De cette façon, l'absorbance du mélange s'écrit comme une combinaison des absorbances individuelles. Le principe de cette analyse quantitative consiste à mesurer l'absorbance A à autant de longueurs d'onde différentes que de constituants dans le mélange. Considérons une solution formée de quatre constituants désignés par A, B, C et D. On mesure l'absorbance de la solution à quatre longueurs d'onde différentes $A_{i=1,4}$ pour $\lambda_{i=1,4}$. Connaissant les valeurs, pour chaque longueur d'onde, des absorbances de chaque constituant ϵ_j^i . On obtient un système de quatre équations avec quatre inconnues qui sont les concentrations individuelles :

$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_A^1 C_A + \epsilon_B^1 C_B + \epsilon_C^1 C_C + \epsilon_D^1 C_D & : \lambda_1 \\ A_2 = \epsilon_A^2 C_A + \epsilon_B^2 C_B + \epsilon_C^2 C_C + \epsilon_D^2 C_D & : \lambda_2 \\ A_3 = \epsilon_A^3 C_A + \epsilon_B^3 C_B + \epsilon_C^3 C_C + \epsilon_D^3 C_D & : \lambda_3 \\ A_4 = \epsilon_A^4 C_A + \epsilon_B^4 C_B + \epsilon_C^4 C_C + \epsilon_D^4 C_D & : \lambda_4 \end{cases} \quad (27)$$

Les concentrations sont calculées selon :

$$\begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_A^1 & \epsilon_B^1 & \epsilon_C^1 & \epsilon_D^1 \\ \epsilon_A^2 & \epsilon_B^2 & \epsilon_C^2 & \epsilon_D^2 \\ \epsilon_A^3 & \epsilon_B^3 & \epsilon_C^3 & \epsilon_D^3 \\ \epsilon_A^4 & \epsilon_B^4 & \epsilon_C^4 & \epsilon_D^4 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{bmatrix} \quad (28)$$

Ce système d'équations peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\epsilon} \times \mathbf{C} \Rightarrow \mathbf{C} = \mathbf{A} \times \boldsymbol{\epsilon}^{-1} \quad (29)$$

La matrice ε n'étant pas toujours inversible donc afin de surmonter cette difficulté, il est préférable d'utiliser la relation :

$$\mathbf{C} = (\varepsilon^T \varepsilon)^{-1} \times \varepsilon^T \times \mathbf{A} \quad (30)$$

Avec ε^T est la matrice transposée de ε . La matrice $\varepsilon^T \times \varepsilon$ est alors inversible si bien entendu son déterminant n'est pas nul.

☞ Exercice d'application

Nous avons réalisé une synthèse de l'aspirine, après purification de l'aspirine brute, nous avons identifié la présence de l'acide salicylique (composé A) et de l'anhydride acétique (composé B). Nous avons ensuite réalisé un spectre UV-Visible de chacun de ces deux composés pris individuellement en solution aqueuse ainsi que la solution d'aspirine. Le composé A a enregistré une absorbance de 1.85 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 0.15 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$ pour une concentration de $1.20 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Le composé B a enregistré une absorbance de 0.25 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 1.37 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$ pour une concentration de $4.30 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. D'un autre côté, la solution à doser présente une absorbance de 0.68 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 0.87 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$. Le trajet optique étant de 1 cm pour toutes les mesures spectrales effectuées.

- Calculer les concentrations molaires de l'acide salicylique (C_A) et de l'anhydride acétique (C_B) dans le mélange.

☛ Solution :

A partir des données de l'exercice, on peut former un système de deux équations avec deux inconnues C_A et C_B , soit :

$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_A^1 C_A + \epsilon_B^1 C_B & : \lambda_1 = 225 \text{ nm} \\ A_2 = \epsilon_A^2 C_A + \epsilon_B^2 C_B & : \lambda_2 = 277 \text{ nm} \end{cases} \quad (31)$$

Nous devons d'abord calculer les coefficients d'extinction molaires de chaque composante de ce système d'équation. Cela se fait simplement au moyen de la relation de Beer-Lambert :

$$A_A^{225} = \epsilon_A^{225} l C \Rightarrow \epsilon_A^{225} = \frac{A_A^{225}}{l C} \Rightarrow \epsilon_A^{225} = \frac{1.85}{1 \times 1.20 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow \epsilon_A^{225} = 15.42 \text{ L/mol cm}$$

$$A_A^{277} = \epsilon_A^{277} l C \Rightarrow \epsilon_A^{277} = \frac{A_A^{277}}{l C} \Rightarrow \epsilon_A^{277} = \frac{0.15}{1 \times 1.20 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow \epsilon_A^{277} = 1.25 \text{ L/mol cm}$$

$$A_B^{225} = \epsilon_B^{225} l C \Rightarrow \epsilon_B^{225} = \frac{A_B^{225}}{l C} \Rightarrow \epsilon_B^{225} = \frac{0.25}{1 \times 4.30 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \epsilon_B^{225} = 5.81 \text{ L/mol cm}$$

$$A_B^{277} = \epsilon_B^{277} l C \Rightarrow \epsilon_B^{277} = \frac{A_B^{277}}{l C} \Rightarrow \epsilon_B^{277} = \frac{1.37}{1 \times 4.30 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \epsilon_B^{277} = 31.86 \text{ L/mol cm}$$

En revenant au système d'équations précédent, il vient :

$$\begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15.42 & 5.81 \\ 1.25 & 31.86 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0.68 \\ 0.87 \end{bmatrix} \quad (32)$$

La calcul de ε^{-1} est mené par le biais de la relation ci-dessous :

$$\varepsilon^{-1} = \frac{1}{|\varepsilon|} ((-1)^{i+j} |\varepsilon_{ij}|)^T \quad (33)$$

Avec ε_{ij} désigne la matrice obtenue de ε en y omettant la i^{ieme} ligne et la j^{ieme} colonne.

$$|\varepsilon| = \begin{bmatrix} 15.42 & 5.81 \\ 1.25 & 31.86 \end{bmatrix} = 491.28 - 7.26 = 484 \neq 0 \quad (34)$$

$$\varepsilon^{-1} = \frac{1}{484} \begin{bmatrix} +31.86 & -5.81 \\ -1.25 & +15.42 \end{bmatrix} \quad (35)$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \frac{1}{484} \begin{bmatrix} +31.86 & -5.81 \\ -1.25 & +15.42 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.68 \\ 0.87 \end{bmatrix} \quad (36)$$

Les concentrations dans le mélange s'obtiennent :

$$C_A = \frac{1}{484} (+31.81 \times 0.68 - 5.81 \times 0.87) \Rightarrow C_A = 0.033 \text{ M} \quad (37)$$

$$C_B = \frac{1}{484} (-1.25 \times 0.68 + 15.42 \times 0.87) \Rightarrow C_B = 0.025 \text{ M} \quad (38)$$

3) **Analyse multicomposants - Régression linéaire multiple**: la régression linéaire multiple constitue un autre outil permettant la réalisation d'une analyse multicomposants. Considérons comme précédemment un mélange (M) de deux composés A et B. De façon analogue, nous désirons déterminer la concentration des deux composés dans le mélange M. Tenant compte de la loi d'additivité des absorbances, celle du mélange s'écrit :

$$A_M = (\epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B) l \quad (39)$$

On mesure expérimentalement cette absorbance, ensuite, il faudra préparer deux solutions des composés A et B pris individuellement. Ces solutions feront office d'étalons (références), ainsi leurs concentrations sont connues C_A^{ref} et C_B^{ref} . Les absorbances, mesurées expérimentalement, des composés purs A et B servent à calculer ϵ_A et ϵ_B :

$$\begin{cases} A_A^{ref} = \epsilon_A l C_A^{ref} \\ A_B^{ref} = \epsilon_B l C_B^{ref} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_A = \frac{A_A^{ref}}{l C_A^{ref}} \\ \epsilon_B = \frac{A_B^{ref}}{l C_B^{ref}} \end{cases} \quad (40)$$

Substituons (40) dans (39) il vient :

$$A_M = \left(\frac{A_A^{ref}}{l C_A^{ref}} \times C_A + \frac{A_B^{ref}}{l C_B^{ref}} \times C_B \right) \times l \quad (41)$$

$$\Rightarrow A_M = \frac{A_A^{ref}}{C_A^{ref}} \times C_A + \frac{A_B^{ref}}{C_B^{ref}} \times C_B \quad (42)$$

En divisant (42) par A_A^{ref} (ou par A_B^{ref}) on obtient :

$$\underbrace{\left(\frac{A_M}{A_A^{ref}}\right)}_Y = \underbrace{\frac{C_B}{C_B^{ref}}}_a \times \underbrace{\left(\frac{A_B^{ref}}{A_A^{ref}}\right)}_X + \underbrace{\frac{C_A}{C_A^{ref}}}_b \quad (43)$$

En traçant la droite affine $Y = aX + b$, la pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) conduiront au calcul des concentrations C_A et C_B . Cette procédure implique la préparation de plusieurs étalons afin d'accroître la fiabilité des résultats.

D. Exploitation des spectres dérivés

L'exploitation des spectres dérivés consiste à calculer mathématiquement les courbes dérivées des spectres pour améliorer leurs résolutions. La spectrométrie dérivée est notamment utile pour identifier la contribution des composés (dans un mélange) dont le maximum d'absorption est proche les uns des autres. Le graphe ci-dessous illustre les quatre premières dérivées pour un spectre supposé Gaussien.

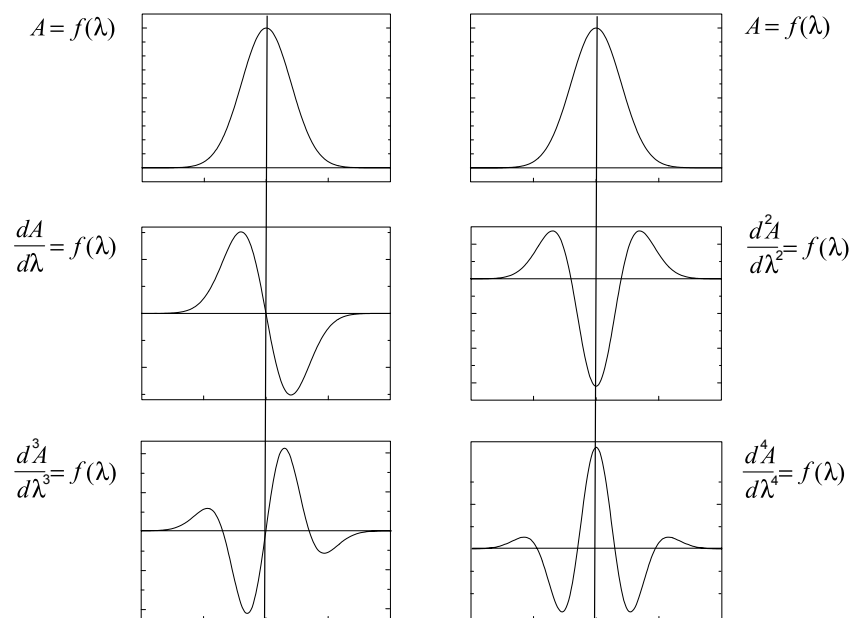


FIGURE 5: Spectres dérivés.

On remarque un passage par zéro pour les dérivées impaires. Nous avons aussi un pic négatif pour la dérivée seconde et un pic positif pour la dérivée quatrième. Ainsi, on peut identifier la position des pics grâce aux dérivées paires du spectre correspondant. Cette méthode est très puissante pour distinguer des pics présentant des sommets très proches. Supposons que nous souhaitons identifier deux composés (A et B) dans un mélange.

Le spectre ($A = f(\lambda)$, tracé en noir) donne un seul pic, impossible de les séparer car ils sont trop proches l'un de l'autre. En revanche en traçant la quatrième dérivée du spectre, on obtient deux pics négatifs correspondants aux composés A et B. Les positions des deux composés (donc leurs λ_{max}) sont clairement déterminées. Toutefois, il se peut aussi que cette dérivée soit insuffisante pour discriminer les composés d'un mélange. Dans ce cas, il faudra faire appel à une dérivée d'ordre supérieure. À partir de la figure (5), on observe une diminution de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'augmentation de l'ordre des dérivées paires. On comprend ainsi que la résolution spectrale augmente avec l'ordre

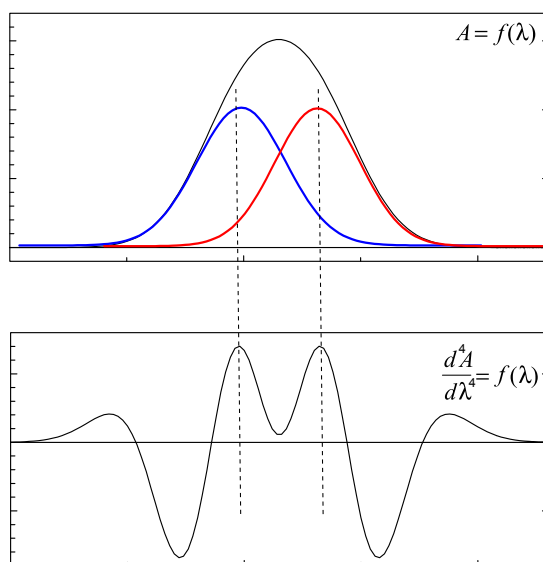


FIGURE 6: Rehaussement de la résolution et identification des composés A et B.

de la dérivée. Notons aussi que le nombre de bandes observées dans les dérivées est égale à l'ordre de la dérivée plus un. La relation de Beer-Lambert reste valable également quel que soit l'ordre de la dérivée :

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\epsilon}{d\lambda} l c \quad \text{qui se généralise} \quad \frac{d^n A}{d\lambda^n} = \frac{d^n \epsilon}{d\lambda^n} l c \quad (44)$$

L'intérêt également d'utiliser les courbes dérivées, est qu'elles sont très peu sensibles à l'effet Tyndall (diffusion Tyndall $\propto \frac{1}{\lambda^4}$). Cet effet est dû à l'agglomération ou l'agrégation des molécules du soluté en solution aqueuse, il augmente vers les petites longueurs d'onde.

E. Mesure de la cinétique

Dans cette section, le principe de mesure de la cinétique par spectroscopie UV-Vis sera mené à l'aide d'un exercice d'application. L'objectif est le suivi temporel de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et une solution de l'iodure de potassium (KI). La réaction fait intervenir deux couples d'oxydo-réduction (H_2O_2/H_2O) et (I_2/I^-). Les étapes du suivi temporel de la réaction sont énumérées comme suit :

- 1) Mesurer le spectre ($A = f(\lambda)$) de la solution de I_2 de concentration $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Le but est de déterminer la longueur d'onde de travail (λ_{max}).
- 2) Mélanger, dans un bécher, 15 mL d'une solution de KI (10^{-1} mol/L) et 10 mL d'une solution de H_2SO_4 (2 mol/L).
- 3) Mesurer la ligne de base (le blanc) de la solution de KI .
- 4) Introduire les différents paramètres de la séquence cinétique (durée de la mesure, délai entre le lancement de la mesure et le début de la mesure, intervalle de mesure $\Delta t \dots$ etc).
- 5) Ajouter dans le mélange précédent, 2 mL de l'eau oxygénée de concentration 10^{-2} mol/L . Agiter soigneusement puis introduire le mélange dans la cuve. Cette dernière est immédiatement insérée dans le puits de cuve du spectrophotomètre.

6) Démarrer l'enregistrement de la courbe de $A = f(t)$, voir le tableau (I).

En assumant une réaction de pseudo-premier ordre, la cinétique de la réaction est modélisée par l'équation suivante :

$$A(t) = A_0 + (A_\infty - A_0) \exp(kt) \quad (45)$$

Ce modèle cinétique peut être exploité sous sa forme initiale ou bien sous sa forme linéaire :

$$\log(A(t) - A_0) = kt + \log(A_\infty - A_0) \quad (46)$$

Avec, $A(t)$: absorbance à l'instant t , A_0 : absorbance initiale $A_0 = A(t = 0)$, A_∞ : absorbance à $t \rightarrow \infty$ $A_\infty = A(t \rightarrow \infty)$, k : taux de réaction de pseudo-premier ordre et t : temps de la réaction.

TABLE I: Résultats de la cinétique

Temps (s)	$A(t)$ (u.a.)	$A(t) - A_0$ (u.a.)	$\log(A(t) - A_0)$ (u.a.)
0	0,0300	0,0000	-Inf
140	0,4800	0,4600	-0,7765
280	0,6600	0,6400	-0,4462
420	0,7200	0,7000	-0,3566
560	0,7800	0,7600	-0,2744
700	0,8600	0,8400	-0,1743
840	0,9100	0,8900	-0,1165
980	0,9700	0,9500	-0,0512
1120	1,0400	1,0200	0,0198
1260	1,1000	1,0800	0,0769
1400	1,1400	1,1200	0,1133
1540	1,1700	1,1500	0,1397
1680	1,2000	1,1800	0,1655
1820	1,2300	1,2100	0,1906
1960	1,2400	1,2200	0,1988
2100	1,2500	1,2300	0,2070

- 1) Établir, de manière détaillée, le tableau d'avancement de la réaction. Quels sont les réactifs limitant et en excès? Quelle est l'espèce chimique suivie?
- 2) Quelle est la durée de la réaction mise en œuvre? Quel est le rôle des ions H^+ ?
- 3) Exprimer l'avancement $x(t)$ de la réaction avec la loi de Beer-Lambert.
- 4) Tracer la courbe cinétique $x = f(t)$. Commenter le graphique.
- 5) Donner graphiquement la valeur de l'absorbance quand la réaction n'évolue plus.
- 6) Comparer les x_{max} théorique et expérimental. Commenter.
- 7) Déterminer graphiquement et analytiquement le temps de demi-réaction.
- 8) Calculer, par la méthode graphique, la vitesse de la réaction à la date $t = 8 \text{ min}$. Comment évolue cette vitesse au cours de l'avancement de la réaction? Justifier votre réponse.

F. Limite de détection

L'analyste est souvent amené à analyser justement des substances chimiques à l'état de trace (de l'ordre de ppm). Cela exige la connaissance de la limite de détection LD de l'instrument⁴ utilisé pour l'analyse. La limite de détection exprime la plus faible quantité de l'analyte dont le signal est

4. Les instruments analytiques génèrent un signal, même lorsqu'un blanc est analysé. Ce signal est désigné par le terme de signal de fond ou de bruit de fond de l'instrument.

distinguable du bruit de fond. En spectroscopie, la limite de détection instrumentale LD est évaluée selon :

$$LD = 3 s_B \frac{dC}{dA} = \frac{3 s_B}{\epsilon_\lambda l} \quad (47)$$

Avec s_B est l'écart-type du bruit. Ce dernier représente la mesure de la fluctuation du signal mesuré sur le blanc, sans la substance à analyser. Concrètement, l'évaluation du bruit résulte d'une série de mesure sur le blanc. Son écart-type est donné par la relation :

$$s_B = \sqrt{\frac{n \sum_i A_i^2 - (\sum_i A_i)^2}{n(n-1)}} \quad (48)$$

Avec A_i sont les valeurs des absorbances, mesurées sur la blanc et n est le nombre de points. La relation (47) dépend de ϵ_λ , cela signifie que la LD dépend de la substance chimique à analyser.

G. Limite de quantification

La connaissance de la LD du spectrophomètre ne signifie pas nécessairement que la quantité correspondante du composé à doser est quantifiable. Des mesures répétées du composé en question même dans des conditions expérimentales strictement identiques, donneront des résultats légèrement différents. Ceci est lié notamment à la variabilité de l'introduction de l'échantillon et des processus de détection de l'appareil. Ainsi, la limite de quantification (LQ) est la limite pour laquelle nous pouvons raisonnablement affirmer l'existence de deux quantités différentes du composé. La LQ est définie comme étant la plus petite concentration quantifiable avec une incertitude acceptable dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. Cette limite est définie selon :

$$LQ = 10 s_B \frac{dC}{dA} = \frac{10 s_B}{\epsilon_\lambda l} \quad (49)$$

Avec s_B présentant la même signification que précédemment.

Bibliographie

- B. C. Smith, *Quantitative Spectroscopy : Theory and Practice, 1st Edition, Academic Press, 2003.*
- Richard Kramer, *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis, 1st Edition, CRC Press, 1998.*
- Vladimir A. Krasnopolsky, *Quantitative Spectroscopy, Catholic University of America, Washington DC, Cambridge University Press, 2019.*

VI. Annexe

A. *Élargissement par effet Doppler*

Cet élargissement est provoqué par le mouvement d'agitation thermique des molécules absorbantes. Pour expliquer ce phénomène, soit une particule (molécule, ion, atome ...) animée d'une vitesse v_E et émis, lors d'absorption d'un rayonnement, un photon ayant une vitesse c . La figure ci-dessous illustre cette configuration

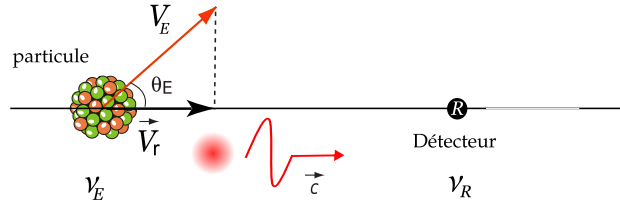


FIGURE 7: Illustration de l'effet Doppler

Lorsque la particule est en mouvement (source d'émission de photons), elle émet un photon ayant une fréquence ν_E . Du fait du mouvement de la particule, la fréquence détectée par le détecteur est différente de la fréquence réellement émise. Cette fréquence reçue par le détecteur sera notée ν_R . Ce décalage en fréquence s'exprime dans ce cas suivant la relation :

$$\nu_E = \left(\frac{1}{1 - \frac{v_E \cos \theta_E}{c}} \right) \nu_R \quad (50)$$

La vitesse radiale v_r vaut $v_E \cos \theta_E$. Cette vitesse est positive si la particule se rapproche du détecteur $\Rightarrow \theta_E < \pi/2$. Elle est négative si la particule s'en éloigne $\Rightarrow \theta_E > \pi/2$. Exprimons désormais l'équation (50) en fonction des longueurs d'onde émises ($\lambda_0 = c/\nu_E$) et reçue ($\lambda_R = c/\nu_R$).

$$\frac{v_r}{c} = 1 - \frac{\lambda_R}{\lambda_0} \Rightarrow v_r = -c \frac{\lambda_R - \lambda_0}{\lambda_0} \Rightarrow \Delta\lambda = -\frac{v_r}{c} \lambda_0 \quad (51)$$

Ainsi, si v_r est positive $\Rightarrow \Delta\lambda$ est négatif (la molécule se rapproche) \Rightarrow décalage du spectre d'absorption vers le bleu du domaine visible. Si v_r est négative $\Rightarrow \Delta\lambda$ est positif (la molécule s'éloigne) \Rightarrow décalage du spectre d'absorption vers le rouge. La particule se déplace selon les règles de la théorie cinétique des gaz, sa vitesse moyenne est :

$$v_m = A \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (52)$$

A étant une constante dont la valeur est connue. Comme v_r prend toute les valeurs possibles comprises entre $+v_m$ et $-v_m$, le spectre d'absorption aura une largeur finie $2 \lambda_E \frac{v_m}{c}$. En remplaçant v_m par sa valeur, on aura

$$\Delta\lambda = \frac{2 \lambda_0 A}{c} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (53)$$

Pour une température donnée T et pour une masse molaire M de la molécule absorbante, l'effet Doppler est donné par la formule :

$$\Delta\lambda_D = 2 \sqrt{\log(2)} \Delta\lambda \Rightarrow \Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (54)$$

L'élargissement par effet *Doppler* augmente avec l'élévation de la température, car les molécules acquièrent des vitesses de plus en plus grandes. Les spectres fins seront donc produits par des particules de masse élevée et une faible température. À titre informatif, le profil des vitesses moléculaires est donné par la distribution *Maxwell-Boltzmann* :

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{2/3} \times v^2 \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (55)$$

Avec, m est la masse de la molécule et v sa vitesse. La distribution *Gaussienne* de l'effet *Doppler* tient son origine de la distribution des vitesses $\rho(v)$. Cette dernière est une densité de probabilité. En effet, pour avoir la probabilité qu'une molécule ait une vitesse v , on calculera sa probabilité suivant :

$$\int_v^{v+dv} \rho(v) dv \quad (56)$$

Cela revient donc à estimer, pour une température donnée, la surface délimitée par la courbe $\rho(v)$ et l'axe des vitesses à v et à $v + dv$.

B. Élargissement par effet Lorentz

Cet élargissement est dû aux collisions entre la particule d'intérêt et les particules d'une autre entité chimique présente dans la phase, par exemple le solvant. Ces collisions auront pour incidence le changement de l'état d'excitation des particules, qui se traduit par la diminution de la durée de vie des niveaux énergétiques. Il en résultera ainsi, un élargissement similaire à l'élargissement naturel, mais souvent de valeur beaucoup plus élevée. Le coefficient d'absorption monochromatique est donné par la formule

$$\sigma(\lambda) = \frac{\sigma_0}{1 + \left(\frac{2(\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_L} \right)^2} \quad (57)$$

L'allure de la distribution $\sigma(\lambda)$, est une courbe *Lorentzienne*. Dans ce cas, la contribution de l'élargissement par effet *Lorentz* est donnée par :

$$\Delta\lambda_L = 0.50 \times 10^{-6} \frac{\lambda_0^2}{\bar{\lambda}} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (58)$$

Avec, $\bar{\lambda}$ désigne le *libre parcours moyen*, les autres quantités ont les mêmes définitions que précédemment. On peut comparer $\Delta\lambda_L$, (élargissement dû aux collisions) avec $\Delta\lambda_D$ (élargissement dû à l'effet Doppler), on aura :

$$\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} = 0.62 \times \frac{\lambda_0}{\bar{\lambda}} \quad (59)$$

On constate que l'effet des collisions devient négligeable à chaque fois que $\bar{\lambda}$ est grand devant la longueur d'onde émise λ_0 (au maximum d'absorption). Ceci est systématiquement vrai aux faibles intensités. Dans les applications, la difficulté consiste à évaluer $\bar{\lambda}$, notamment lorsqu'on a un mélange de substances et que la température du milieu est élevée.

Important ! Tenant compte des coefficients d'absorption donnés par les équations (8) et (57), il devient évident que le profil d'un spectre d'absorption (ou d'émission) sera une combinaison de deux composantes : une composante *Gaussienne* et autre composante *Lorentzienne*. Chaque composante aura un poids plus ou moins important. Un tel profil est donné par la fonction de *Voigt* :

$$V(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_D(\lambda) \times \sigma_L(\lambda) \quad (60)$$