

# Détermination de grandeurs physiques par spectroscopie

**Élément imposé** : rendement quantique de luminescence

**Niveau** : L3

**Pré-requis** : -Bases de l'UV-visible, loi de Beer-Lambert (L1)  
-Théorie du champ cristallin et série spectrochimique (L3)  
-Etats électroniques (L3)

**Objectifs** : -Savoir déterminer des grandeurs physiques à partir de la spectroscopie  
-Comprendre la signification de ces grandeurs physiques

**Biblio** : -J. Piard, Chimie générale et expérimentale  
-J. Delaire, J. Piard, Photophysique et photochimie  
-Grüber, 40 expériences illustrées de chimie générale et organique  
-Girard, Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre  
-F. Porteu de Buchère, L'épreuve orale du CAPES de chimie

**Intro péda** : -leçon centrée sur UV-visible et fluorescence → spectro assez parallèles et utilisable en TP

-Difficultés : repérer l'échelle à laquelle on se situe (point de vue énergétique et de la matière)

---

**Intro** : Spectroscopie = utilisée en TP pour caractériser produits mais peut aussi être utilisée en tant que telle

Déf : **Spectroscopie** : Etude d'un système physico-chimique par l'intermédiaire de son interaction avec une onde électromagnétique

Présentation des différentes spectro, différentes longueurs d'onde et ce que l'on sonde

Rayons  $\gamma$  : noyau ; RX : électrons de cœur ; IR : liaisons

## I) UV-visible : une spectroscopie d'absorption (23 min)

Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon l C$  → quelles grandeurs physiques peut-on tirer de cette loi ?

### A) Détermination de la stœchiométrie d'un complexe

Méthode de Job

ex :  $\text{Fe}^{2+} + x\text{phen} = [\text{Fe}(\text{phen})_x]^{2+}$

Présentation de la méthode avec slide

Hypothèses : -complexe formé unique

-seul le complexe absorbe à la longueur d'onde de travail (ici 508 nm)

-réaction totale

Préparation de différentes solutions toujours avec même volume et avec 2 solutions : 1 de métal et 1 de ligand à la même concentration (ici  $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis on trace  $A = f(V_{\text{métal}} \text{ (ou ligand)})$

Explication de l'allure des courbes (métal = réactif limitant ou ligand = réactif limitant →

intersection = métal et ligand en quantité stœchiométrique)

Avec équation de conservation de la matière pour métal et ligand et loi de Beer-Lambert on peut

$$\text{démontrer : } x = \frac{V_{\text{tot}} - V_{\text{intersect}}}{V_{\text{intersect}}} = 3$$

→ Equation bilan :  $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{phen} = [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  → complexe octaédrique

→ On est remonter à une caractéristique moléculaire = grandeur macro mais peut-on aussi tirer info micro avec loi de Beer-Lambert ?

## B) Des informations sur l'échelle microscopique

### 1. Coefficient d'absorption molaire

2 méthodes pour le mesurer : -une solution à C connue →  $\epsilon = A/IC$  → peu précise mais rapide  
-régression linéaire  $A = f(C)$  → plus précise

Comparaison de différentes valeurs de  $\epsilon$  en fonction composés, transitions...

$\epsilon$ : -remonter aux types de transition

-transition autorisée ou non (exemple transition d-d complexe Td ou Oh)

Coefficient d'absorption molaire → info sur transition mais dépend aussi de longueur d'onde → peut-on tirer info de la longueur d'onde ?

### 2. Etude du maximum d'absorption

On a  $E = h\nu = hc/\lambda$  → on peut remonter à l'énergie de la transition

Etude énergie de transition pour des complexes Oh de Cu(II) (diapo)

Complexe Oh → éclatement champ cristallin ( $e_g, t_{2g}$ ) et transition état fondamental → état excité = paramètre champ cristallin  $\Delta_o$

→ détermination  $\Delta_o = hc/\lambda_{\text{max}}$

Pour  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , on a  $\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$   $\Delta_o = 2,49 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,55 \text{ eV}$

Comparaison avec autres complexes Oh de Cu(II) :

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  →  $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$   $\Delta_o = 3,34 \times 10^{-19} \text{ J}$

$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  →  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$   $\Delta_o = 3,68 \times 10^{-19} \text{ J}$

→ on retrouve série spectrochimique

Transition : on a vu comment molécule pouvait absorber les photons et arriver à un état excité mais comment elle revient à l'état fondamental ?

Expérience schweppes (montrer sous lampe UV → émet lumière visible)

## II) Propriétés d'émission (13 min)

### A) Fluorescence/phosphorescence

On a vu que molécules peuvent absorber photons → état excité → comment vont-elles revenir à l'état fondamental ?

Processus non radiatifs (transferts d'énergie à son environnement direct)

Processus radiatifs → construction diagramme de Perrin-Jablonski simplifié avec observations

expérience schweppes (absorbe dans UV, émet dans le visible)

Diagramme de Perrin-Jablonski : explication fluorescence et phosphorescence

Def : **fluorescence** : processus d'émission spontané d'un photon pour passer d'un état excité S1 à l'état fondamental S0.

### B) Rendement quantique de luminescence

Déf : **Luminescence** : fluorescence + phosphorescence

Rendement quantique de luminescence :

$$\phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad \text{compris entre 0 et 1}$$

2 méthodes pour le mesurer :-méthode absolue avec sphère d'intégration (système cher et complexe)  
-méthode relative : fluorimètre et référence (ex quinine = molécule schweppes)

Etude de la luminescence de l'anthracène :

slide : explication de l'expression de  $\Phi$

$\Phi_{\text{anthra}} = 0,31$

slide comparaison de différents  $\Phi$  et B (brillance =  $\epsilon\Phi$ ) ; B = facteur important

**Conclusion** : spectro permet de trouver des infos à différentes échelles

On pourrait voir autres types de spectro (ex : IR) + mettre en pratique en TP

### **Questions :**

- Y-a-t-il d'autres types de luminescence que fluo et phospho ? Il peut y avoir différents types d'excitation (photo, chimio, bio...) mais deexcitation toujours fluo ou phospho
- C'est quoi la phosphorescence ?
- Paramètres différenciant fluo et phospho ?  $\lambda$  et temps de vie
- Ordre de grandeur des temps de vie ? Fluo = ns, phospho = très variable (environ ms)
- Que représente les traits fins sur diagramme Perrin-Jabl ? États vibrationnels
- Représentation réaliste ? Non, écart d'énergie entre niveaux pas constant
- Pourquoi lors de l'absorption on arrive à état vibrationnel excité ? Règle de Franck-Condon (+ règles de Kasha pour fluo = on part toujours de l'état excité de plus basse énergie)
- Formule plus exacte du rendement quantique ? Rapport des constantes de vitesse d'émission et de la somme de celle d'émission et des processus non radiatifs
- Définition formelle absorbance ?  $A = -\log(I_t/I_0)$
- Limite de la méthode de Job en UV-Vis ? Pb si réaction non totale, abs trop faible
- Pourquoi transition d-d partiellement autorisée pour complexes Td ? Non centrosymétriques
- Est-ce impossible de voir transitions interdites de spins ? Levée interdiction par couplage spin-orbite (ex complexe de Mn(II)  $\rightarrow \epsilon \sim 1$ )
- Normalement on peut mesurer  $\Delta_o$  avec  $\lambda$  aussi facilement ? Non, passage par diagramme de Tanabé-Sugano (car énergie d'appariement intervient mais la  $d^9$  (comme  $d^1$ )  $\rightarrow$  pas de problème)

Autres idées d'éléments imposés: - constante de raideur

- coefficient d'absorption molaire
- énergie d'ionisation
- constante de rotation B