

# Chap. 2

## Spectroscopie d'absorption

### MOLECULAIRE

### dans

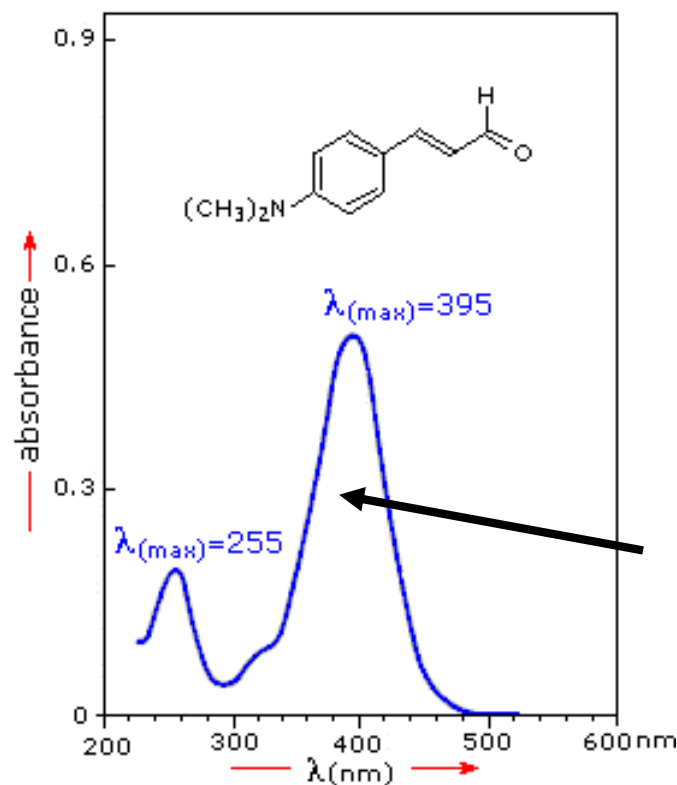
### l'UV-VISIBLE

R 2.02: Méthodes spectrométriques d'analyse moléculaire

# I– Qu'est-ce qu'un spectre UV-visible ?

À quoi ressemble un spectre UV-visible ?

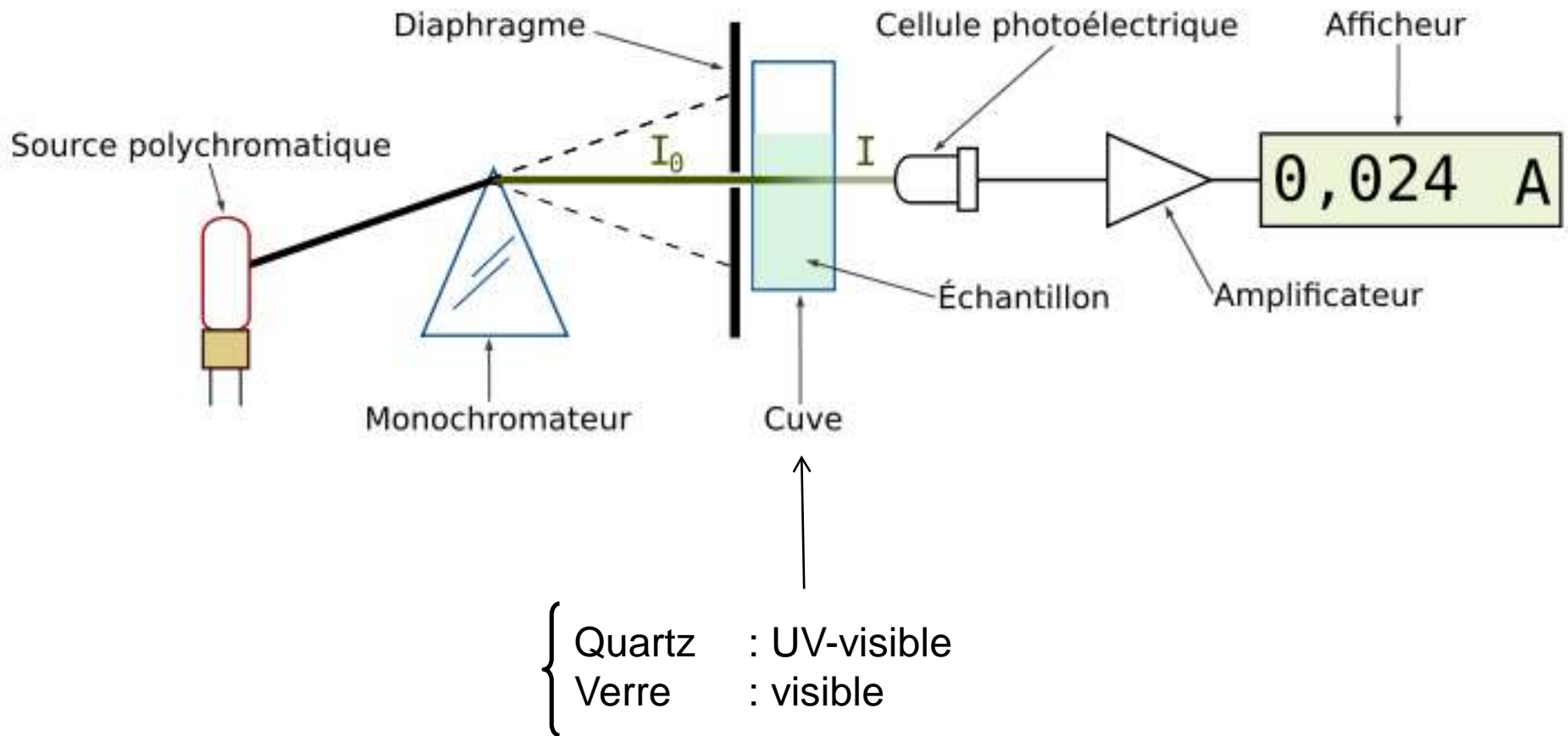
En général:            en ordonné: l'absorbance, notée A  
                              en abscisse: la longueur d'onde  $\lambda$  (nm)



Exemple de spectre  
UV-visible

Bande large !!

## II- Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible



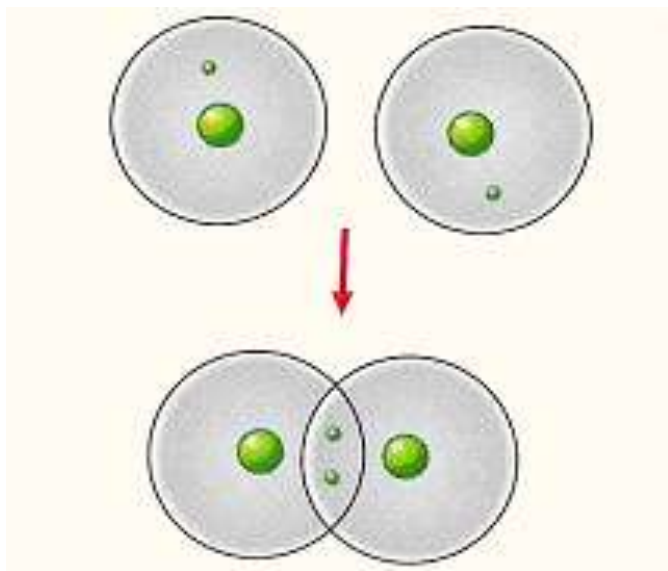
# III– Qu' observe-t-on par spectroscopie UV-visible ?

## III.1- Quelles sont les origines de l'absorption UV-Visible ?

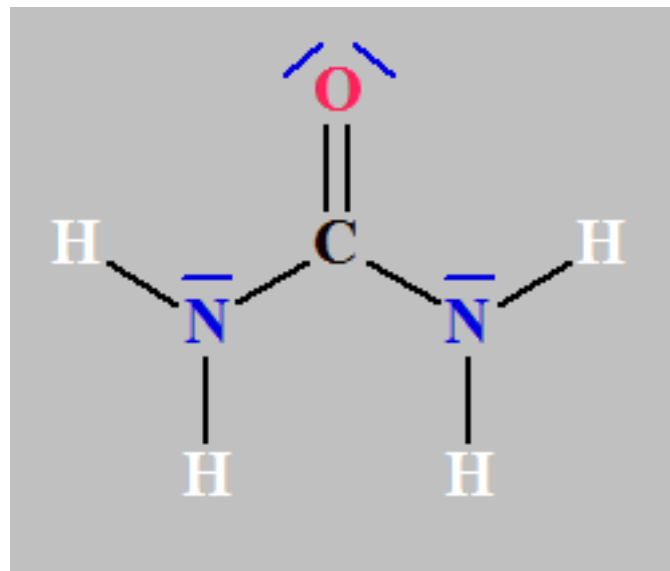
Un spectre UV-visible = spectre électronique

Les électrons contribuant à l'abs. sont:

➤ Les électrons de liaison

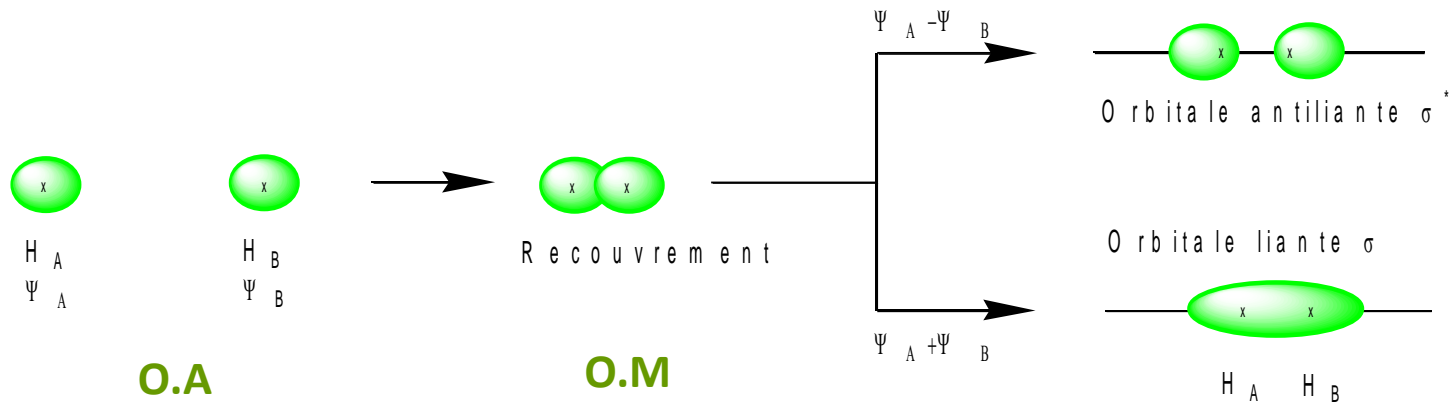


➤ Les électrons externes non liants



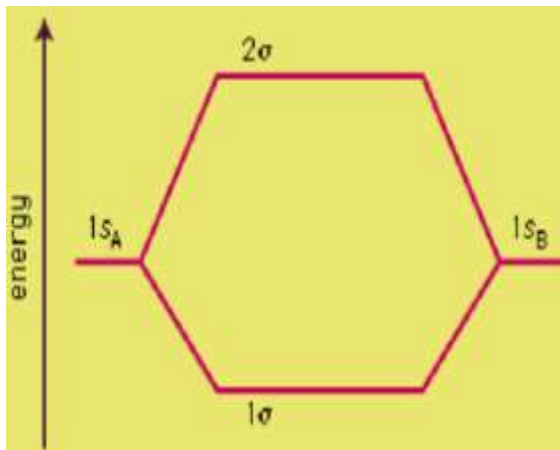
## III.2- Zoom sur les orbitales moléculaires

### Exemple des orbitales s

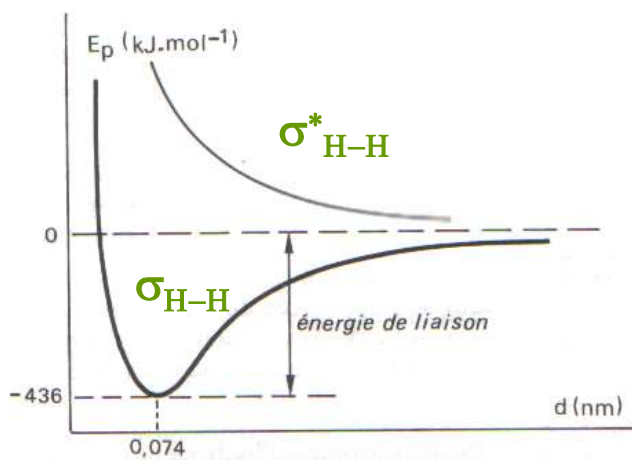


Formation d'une liaison covalente sigma.

## III.2- Zoom sur les orbitales moléculaires

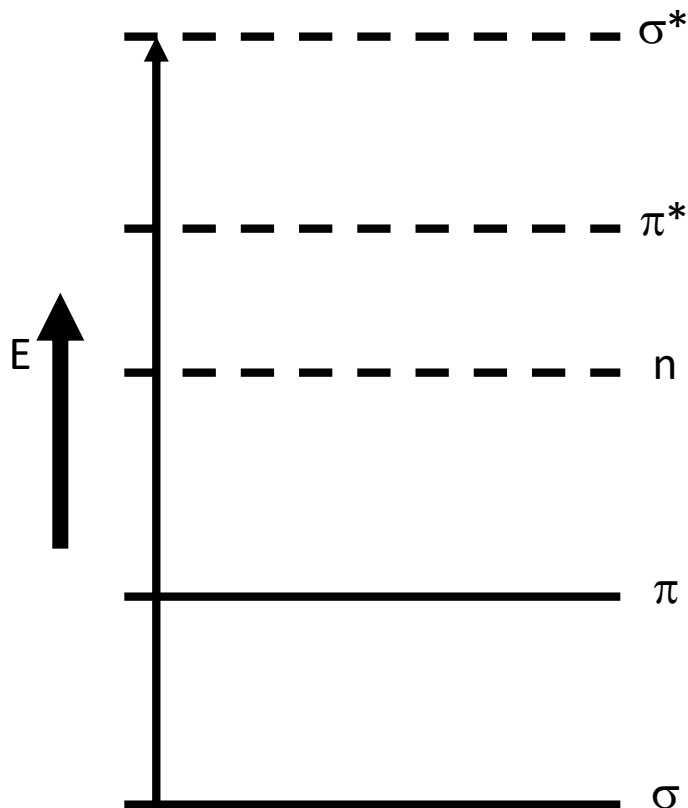


Le **nouveau système** formé par la liaison (la molécule) est **plus stable** (énergie plus basse) que les deux atomes isolés.



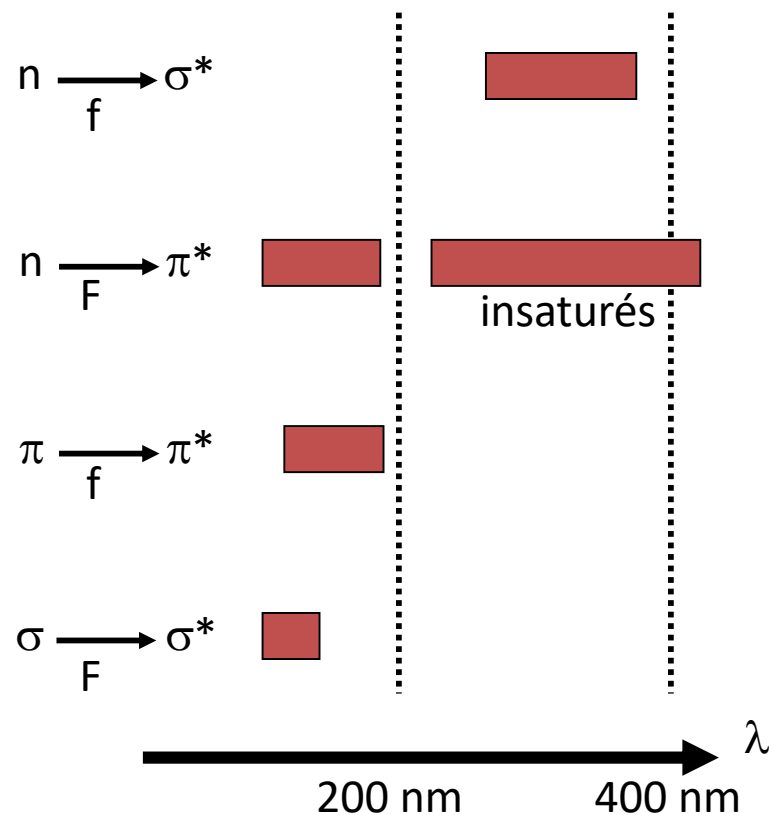
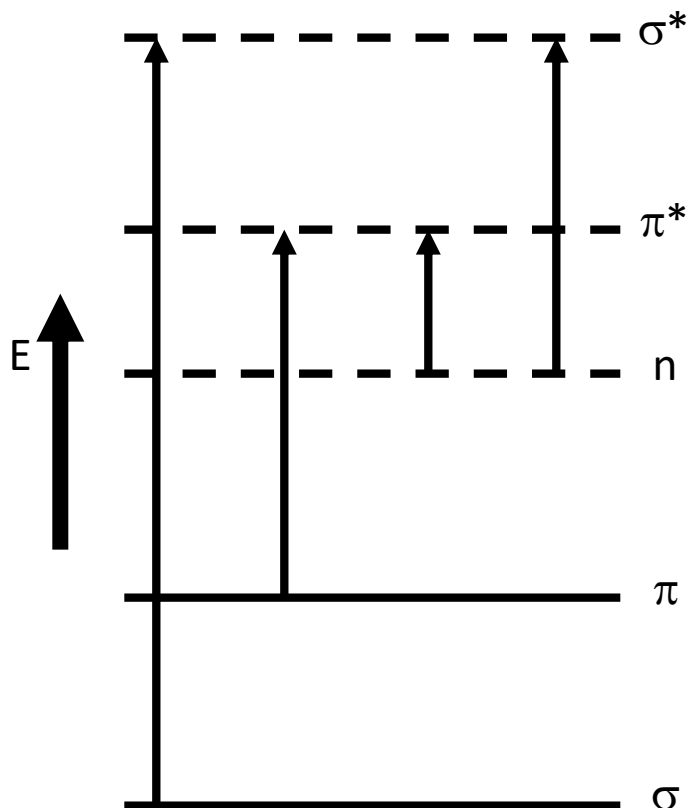
### III.3- Quelles transitions électroniques peut-on observer?

Grâce à ce modèle élargi, on peut expliquer les origines des absorptions moléculaires en relations avec les orbitales moléculaires.



# Transitions électroniques des composés moléculaires

Les plus couramment observées...



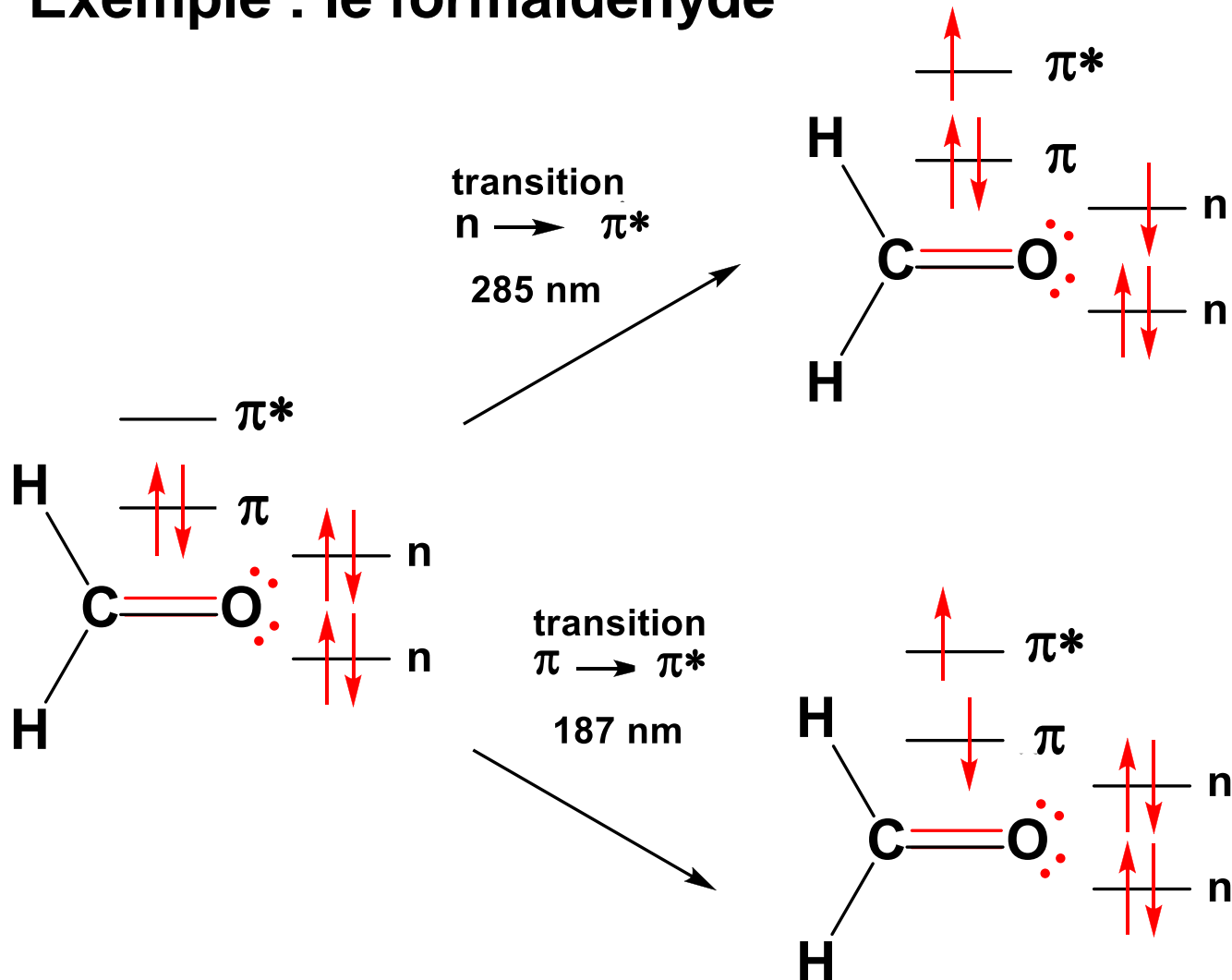
F = intensité forte

f = intensité faible



# Transitions électroniques des composés moléculaires

## Exemple : le formaldéhyde

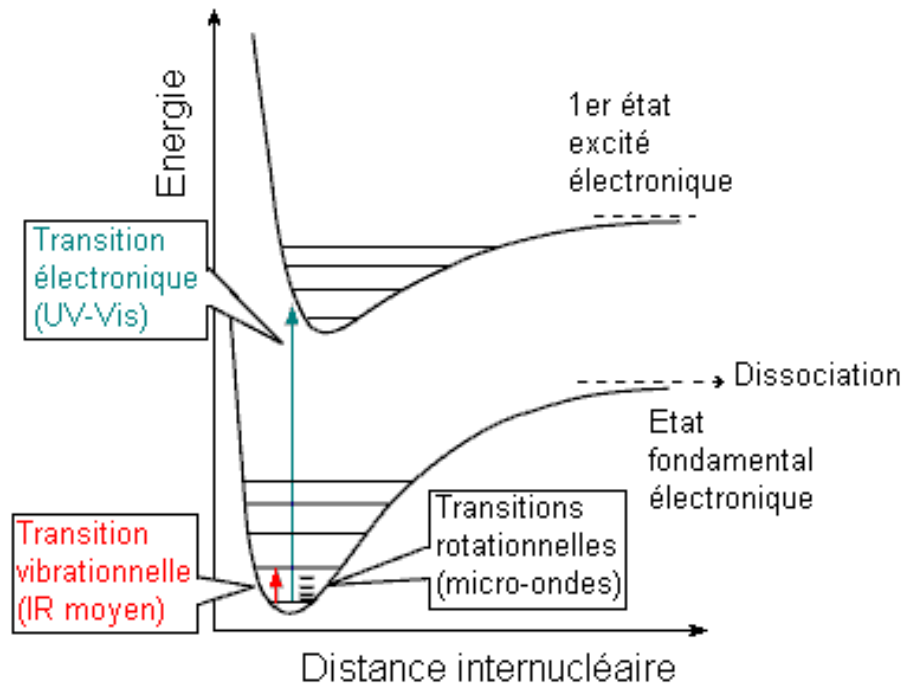


## III.4- Pourquoi observe-t-on des bandes d'absorption?

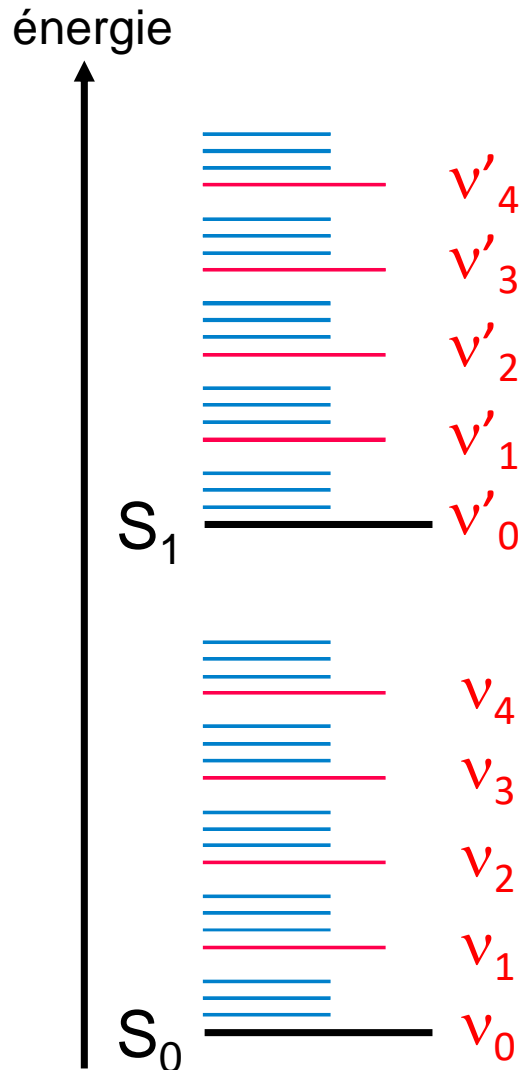
### III.4.a) Retour sur les états d'énergie d'une molécule diatomique

L'énergie d'une molécule est la somme de :

- Sa forte énergie électronique ( UV-Visible)
- Sa moyenne énergie vibrationnelle ( IR moyen)
- Sa faible énergie rotationnelle ( micro-onde)



### III.4.a) Retour sur les états d'énergie d'une molécule diatomique



Par comparaison aux atomes, les molécules possèdent des niveaux énergétiques supplémentaires en plus des niveaux énergétiques électroniques :

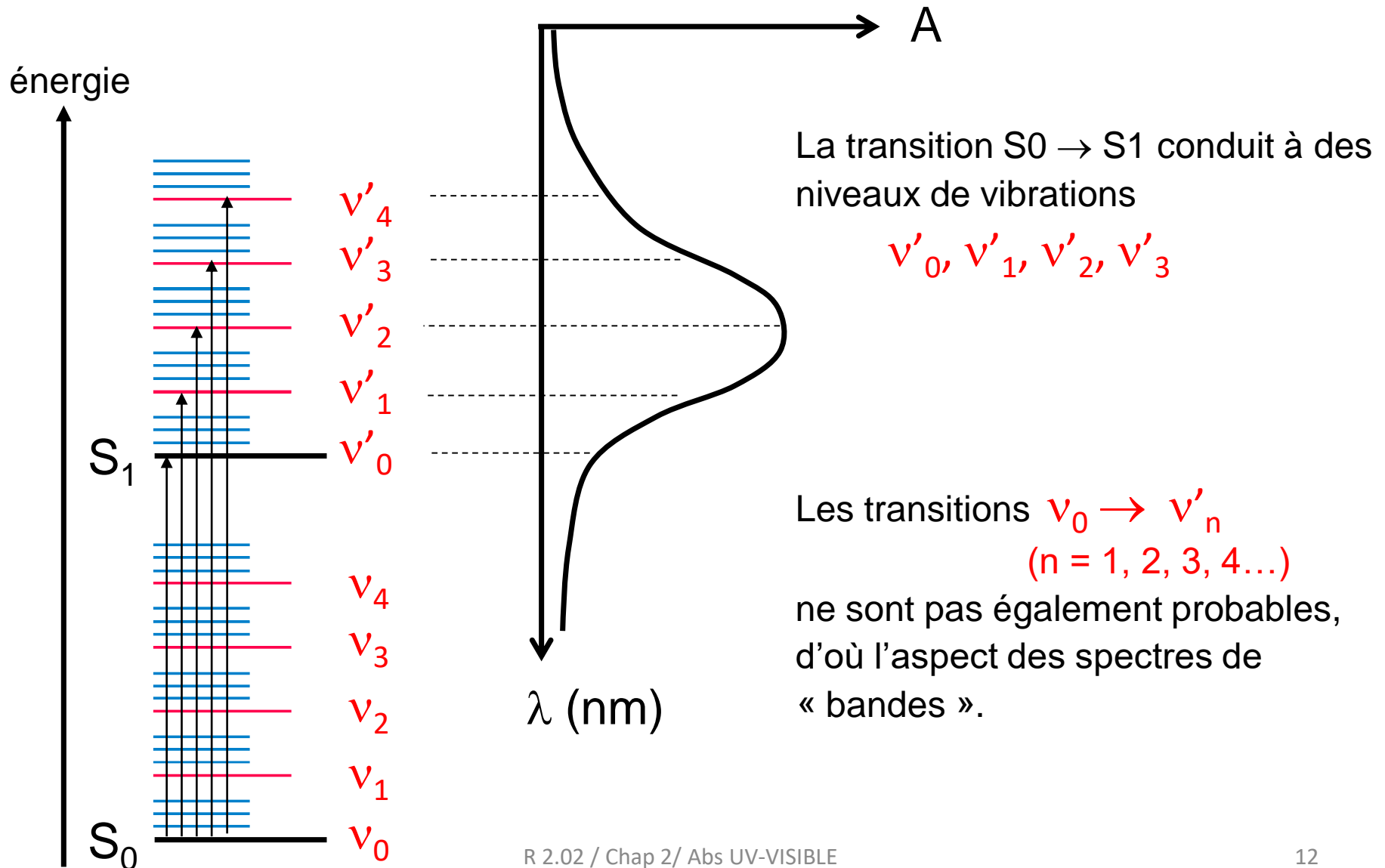
- Niveaux énergétiques **vibrationnels**

$v_0, v_1, v_2, v_3 \dots$

- Niveaux énergétiques **rotationnels**

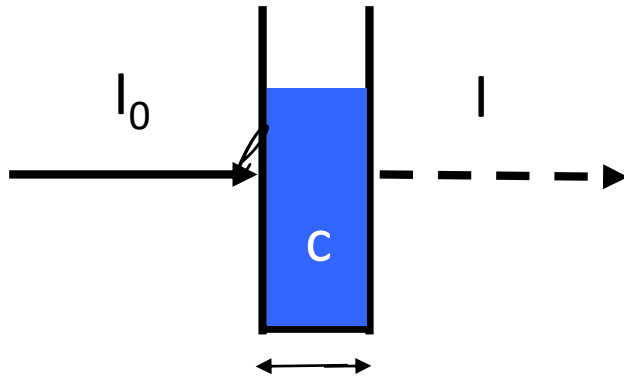
D'après la statistique de Boltzmann, pratiquement seul le niveau de vibration le plus bas ( $v = 0$ ) est occupé dans l'état fondamental  $S_0$ .

## Aspect des spectres de « bandes »



## *IV– Quelle relation entre l'absorbance et la concentration?*

### *IV.1– La loi de Beer–Lambert*



Loi Beer- Lambert

## IV.1– Loi de Beer lambert

### Loi Beer- Lambert

$$A = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times c$$

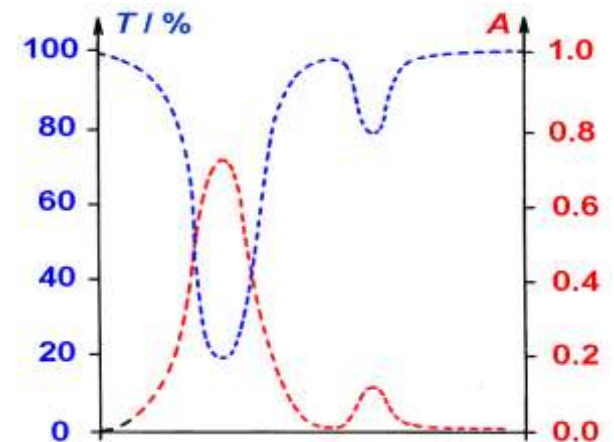
$\varepsilon_{\lambda}$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)

$\ell$  (cm)

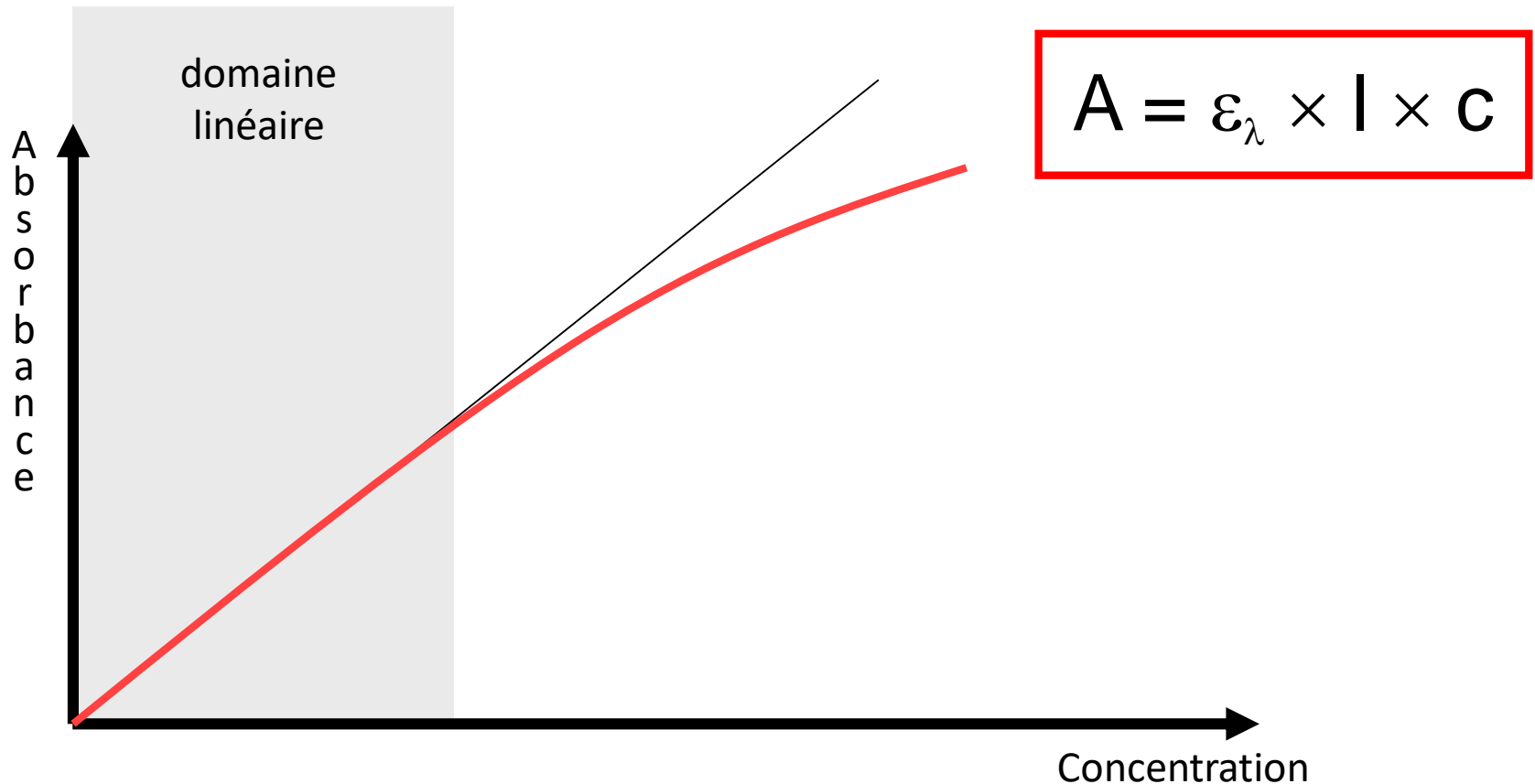
C (mol.L<sup>-1</sup>)

A = absorbance (pas d'unité)

T = transmittance (pas d'unité)

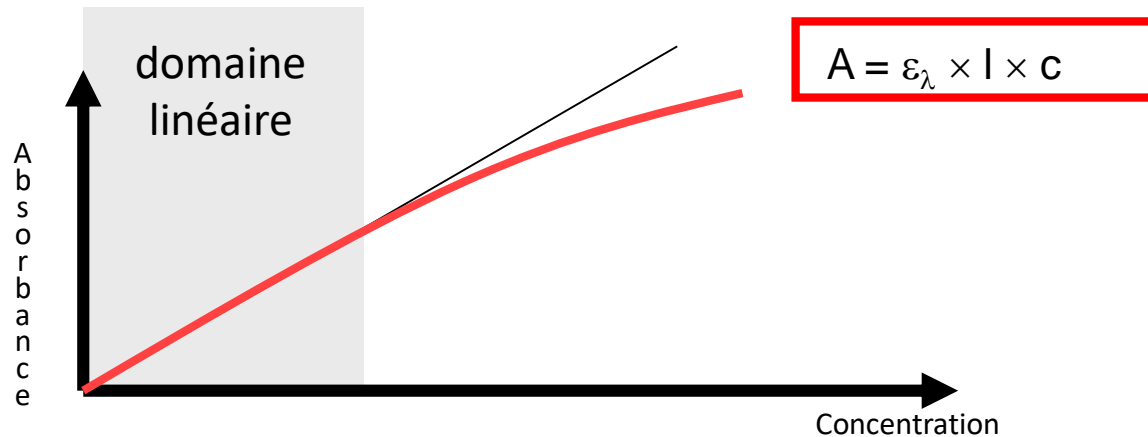


## IV.2– Quelles sont les limites de cette loi?



$\varepsilon_{\lambda}$  : dépend de la substance & de la longueur d'onde  
En général, il faut travailler avec  $0 < A < 1$  pour être sûr de travailler dans le « domaine linéaire ».

## IV.2– Quelles sont les limites de cette loi?



- La lumière est monochromatique
- Les concentrations sont faibles
- La solution doit être homogène et non fluorescente
- Le soluté ne réagit pas aux irradiations
- Le soluté associe pas avec le solvant



## IV.3 – Que devient cette loi quand plusieurs substances sont présentes?

Les absorbances sont **additives** !

$$A = \sum A_i = \varepsilon_1 \ell C_1 + \varepsilon_2 \ell C_2 + \dots + \varepsilon_n \ell C_n$$

Applications analytiques :

➤ Une seule substance

$$A = f(c)$$

détermination de la concentration d'une substance.

➤ Plusieurs substances

des mesures à plusieurs longueurs d'onde permettent  
permettent de déterminer les concentrations respectives

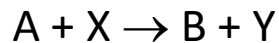
➤ Dosage spectrophotométrique

$A = f(t)$  études cinétiques de réactions chimiques...

# Additivité des absorbances et points isobestiques

Les absorbances sont additives :

$$A = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 \times l \times c_1 + \varepsilon_2 \times l \times c_2$$

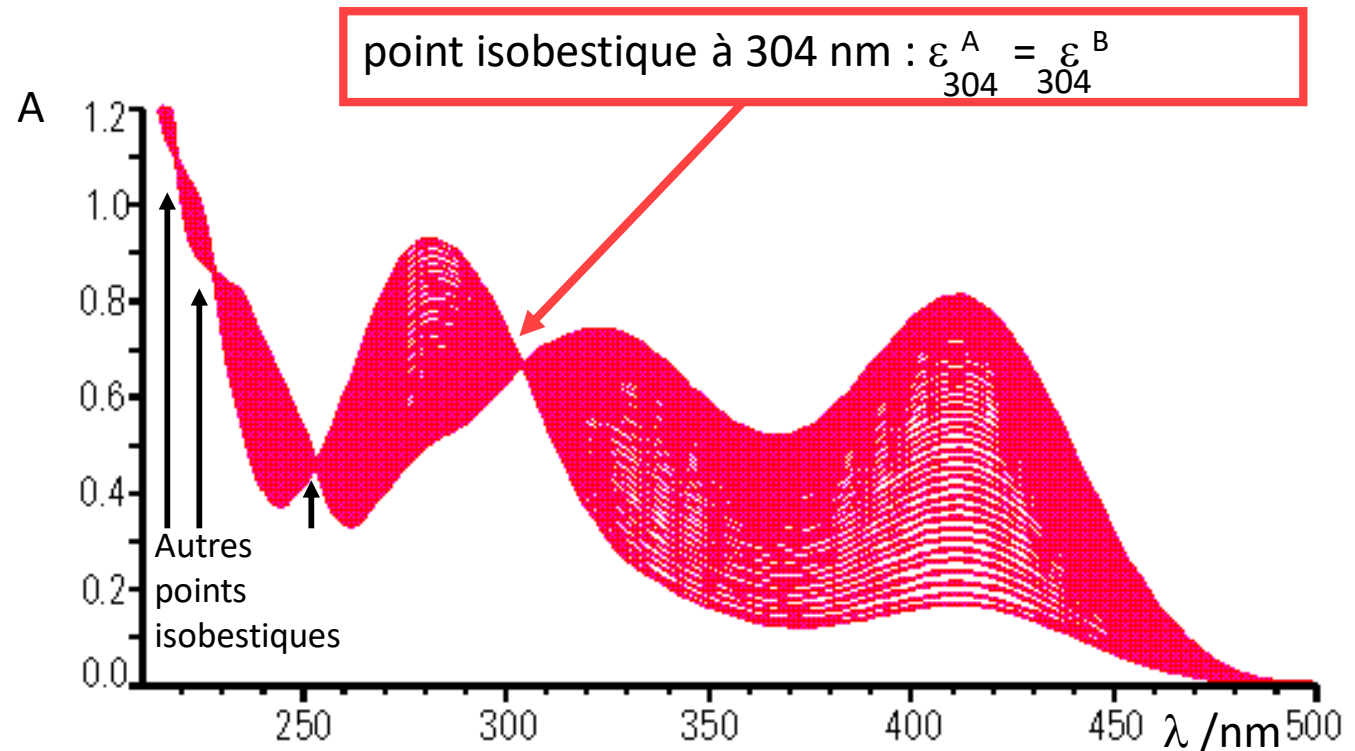


$$\varepsilon^A \neq 0 \quad \forall \lambda$$

$$\varepsilon^B \neq 0 \quad \forall \lambda$$

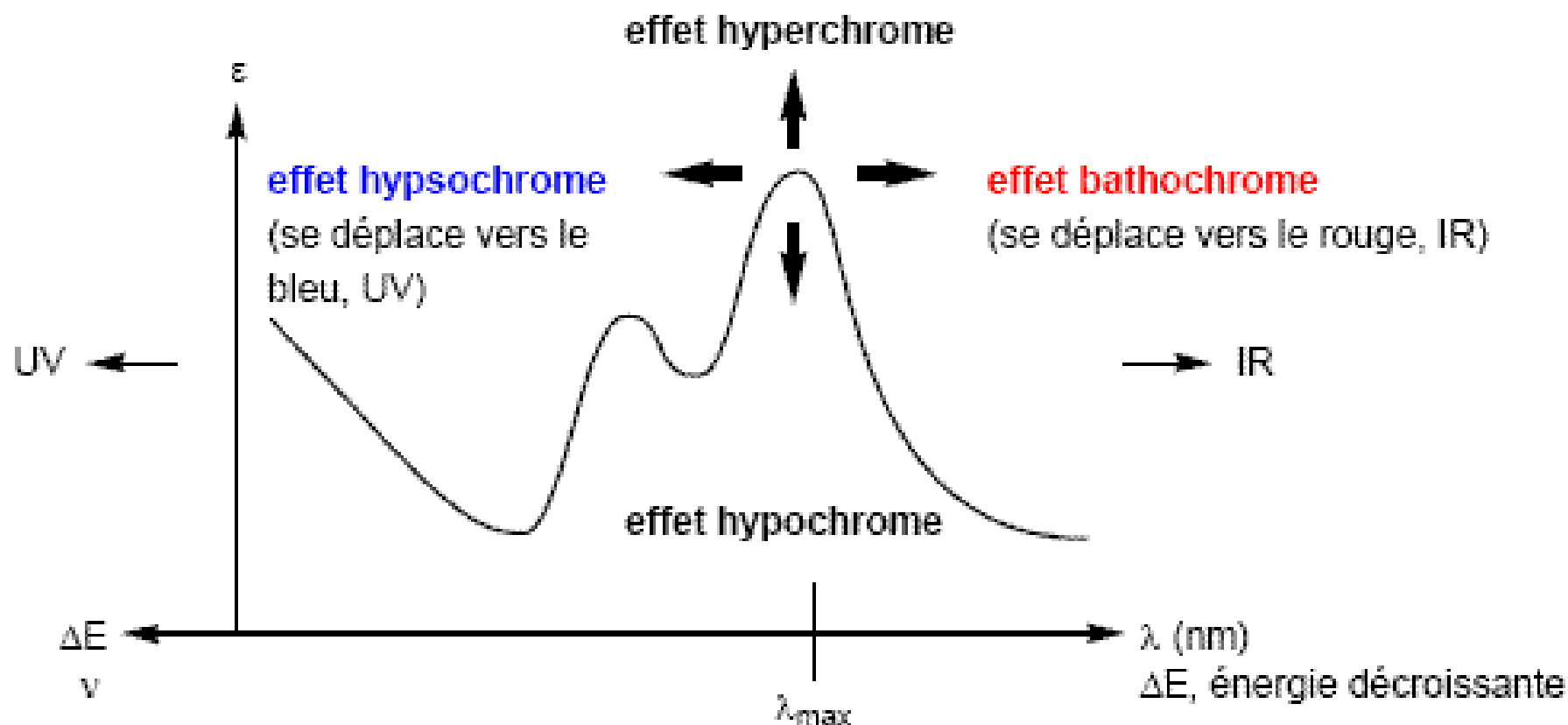
$$\varepsilon^X = 0 \quad \forall \lambda$$

$$\varepsilon^Y = 0 \quad \forall \lambda$$



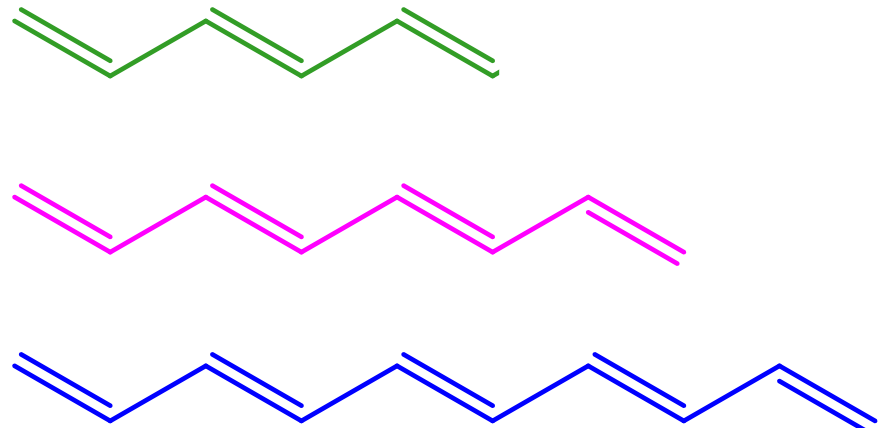
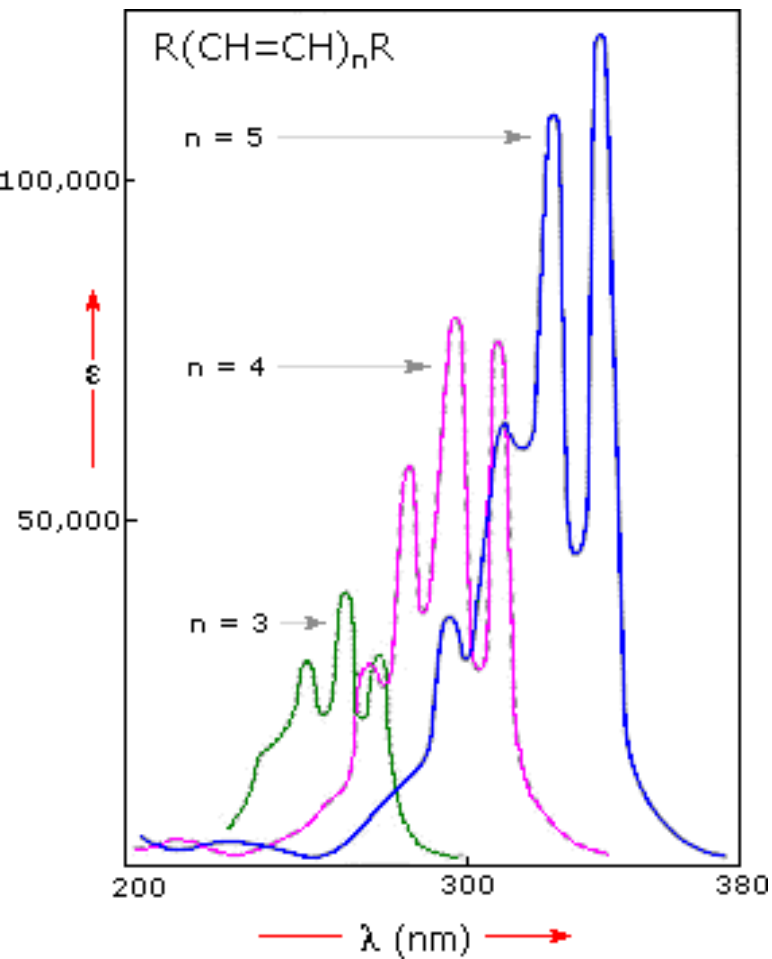
## IV.4 – Quels facteurs influencent les propriétés optiques des molécules?

Les déplacements de bande qui peuvent être observés :



Système  $\pi$  conjugué étendu provoque deux effets :

- effet **bathochrome**
- effet **hyperchrome**

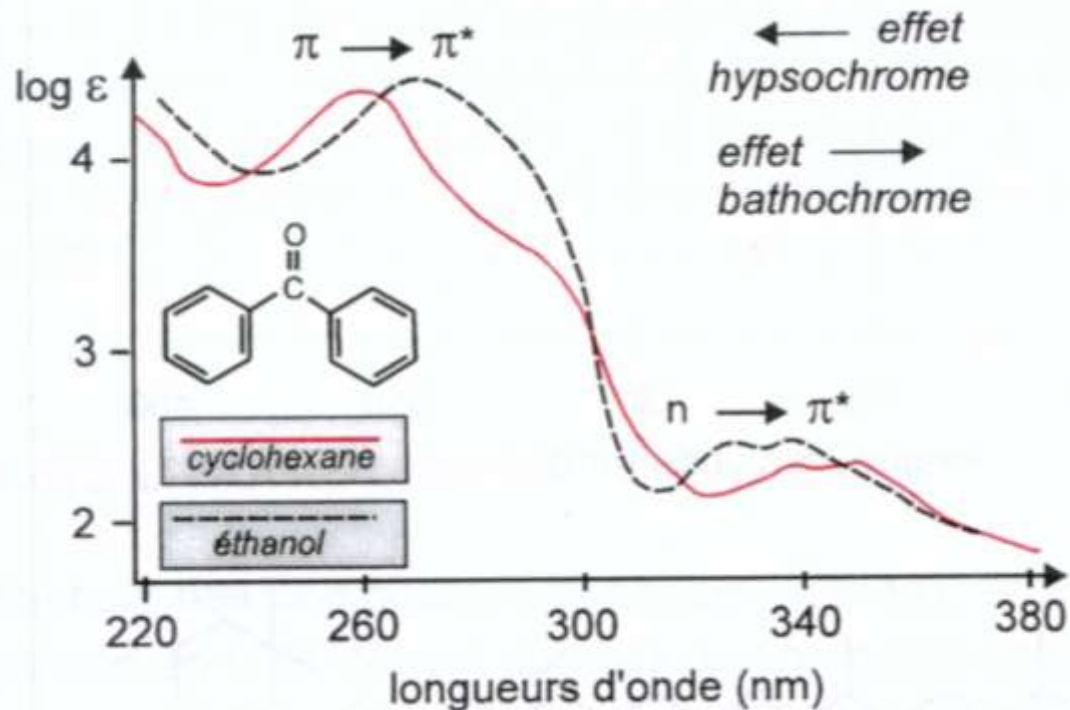


## IV.4.b) Influence du solvant utilisé

➡ Effet solvatochrome

Lié à la **polarité** du solvant et de son **interaction** avec le soluté.

- Effet **batochrome** (red shift), si le solvant stabilise la forme excitée;
- ou, effet **hypsochrome** (blue shift) qui correspond à l'effet inverse.



## IV.4.c) Nature des chromophores sur la molécule

Les groupements organiques qui absorbent entre 200 et 800 nm sont ceux qui possèdent des électrons  $\pi$  et/ou des hétéroatomes ayant des doublets non-liant

Ces groupements organiques sont des **chromophores**.

Existence de « tables d'incrémentes » pour prédire l'effet d'un chromophore

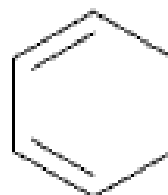
## Règles de Woodward (additivité des incréments d'effets de substituants)

*s-trans*



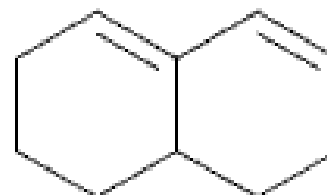
$\lambda_{\text{max}}$ : 217 nm

*s-cis*



253 nm

*s-trans* (hétéroannulaire)



214 nm

### Incréments:

par C=C conjuguée: +30 nm

par groupe R (alkyle): + 5 nm

par groupe O-alkyle: + 6 nm

par groupe O-(CO)R: + 0 nm

par groupe S-alkyle: + 30 nm

par groupe NR<sub>2</sub>: + 60 nm

par groupe Cl: + 5 nm

par groupe Br: + 5 nm

### Explication:

conjugaison  $\pi \leftrightarrow \pi$

hyperconjugaison

conjugaison  $n(\text{O}) \leftrightarrow \pi$

conjugaison  $n(\text{S}) \leftrightarrow \pi$

conjugaison  $n(\text{NR}_2) \leftrightarrow \pi$

conjugaison  $n(\text{Cl}) \leftrightarrow \pi$

conjugaison  $n(\text{Br}) \leftrightarrow \pi$

## IV.5– Quelles sont les applications courantes de l' Abs UV–Visible?

### Etude quantitative des rayonnements absorbés

intensité absorbée par l'échantillon # concentration des molécules dans l'échantillon

SAUF pour des solutions très diluées.

(Cf. domaine de linéarité de la Loi de Beer-Lambert)

La courbe d'étalonnage sera pratiquement linéaire.

⇒ dosages et détermination de la concentration de la molécule étudiée dans la solution analysée.

⇒ détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  et  $\varepsilon$  pour caractériser un composé nouveau



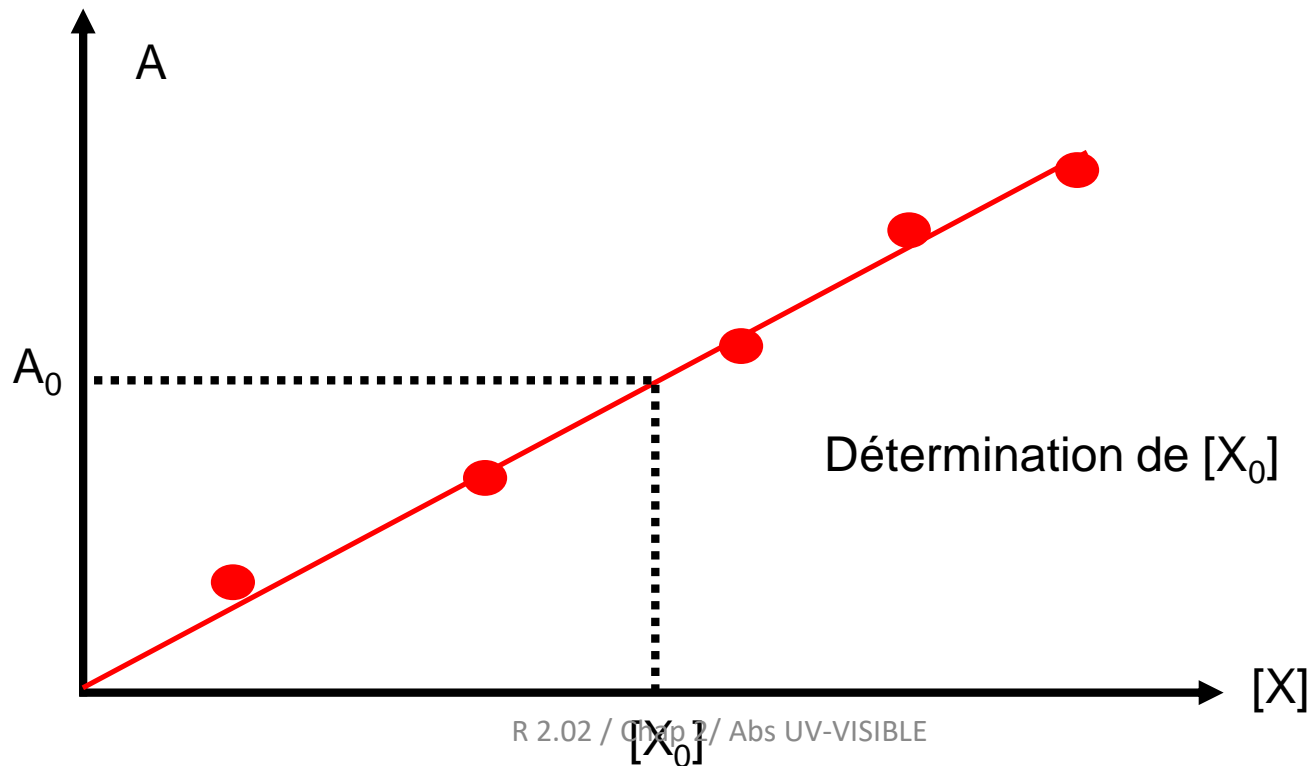
## Méthodes pour déterminer la concentration d'une solution inconnue

### ➤ Résolution graphique: courbe de calibration

On trace  $A = f(c)$

Il est possible de tracer une droite de calibration en déterminant  $A$  pour différentes concentrations connues.

On pourra alors déterminer la concentration d'une solution inconnue.



## ➤ Méthode des ajouts successifs

