

Chap. 2

Spectroscopie d'absorption

MOLECULAIRE

dans

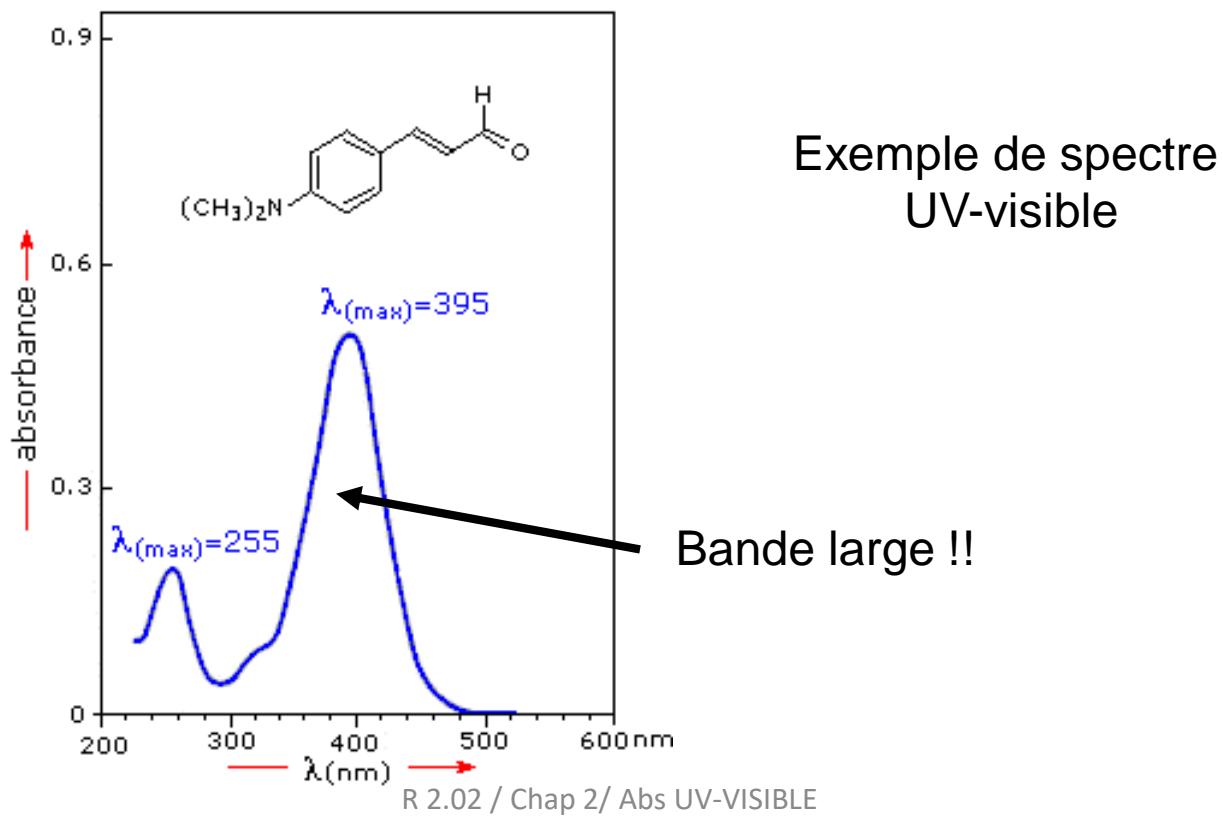
l'UV-VISIBLE

R 2.02: Méthodes spectrométriques d'analyse moléculaire

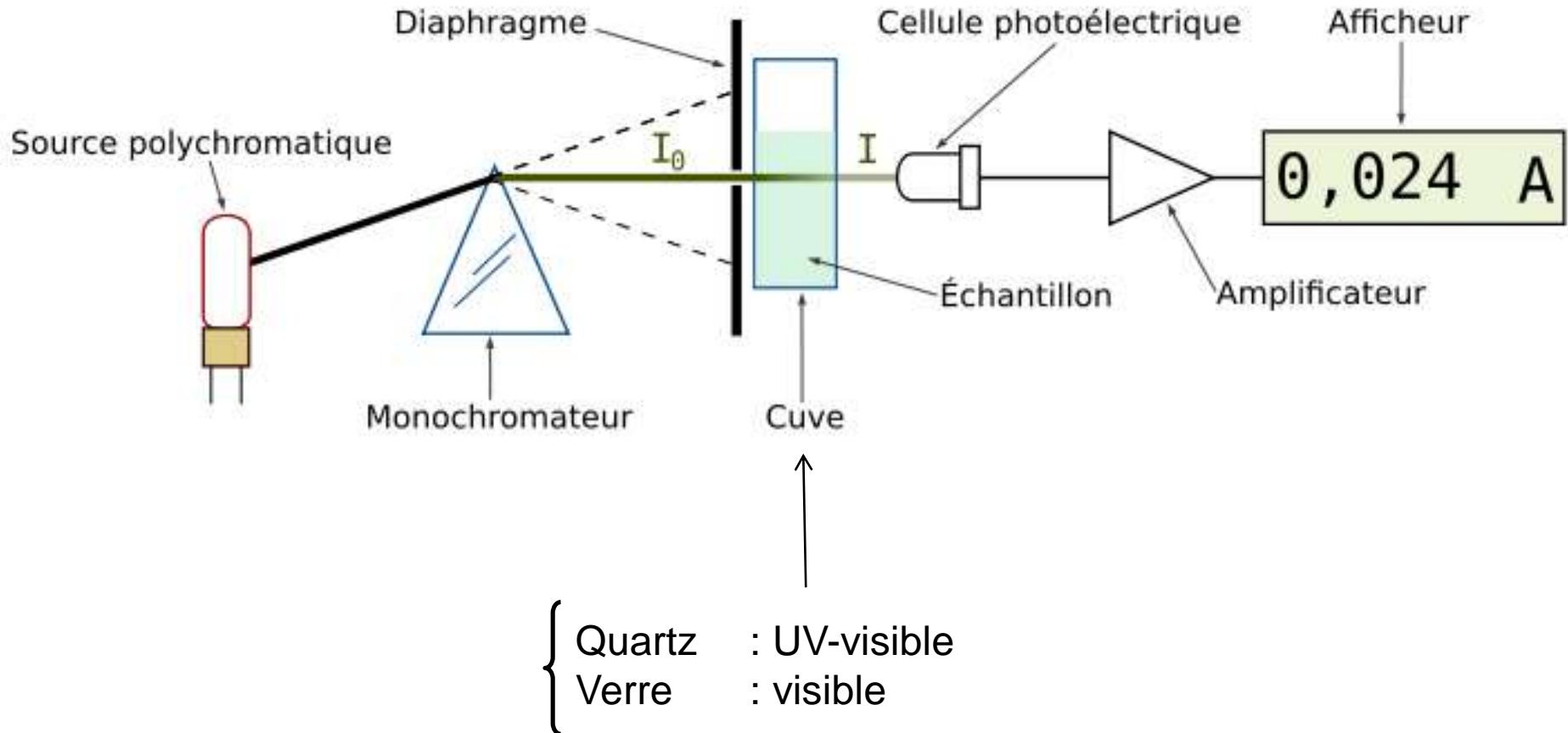
# I- Qu'est-ce qu'un spectre UV-visible ?

À quoi ressemble un spectre UV-visible ?

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



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



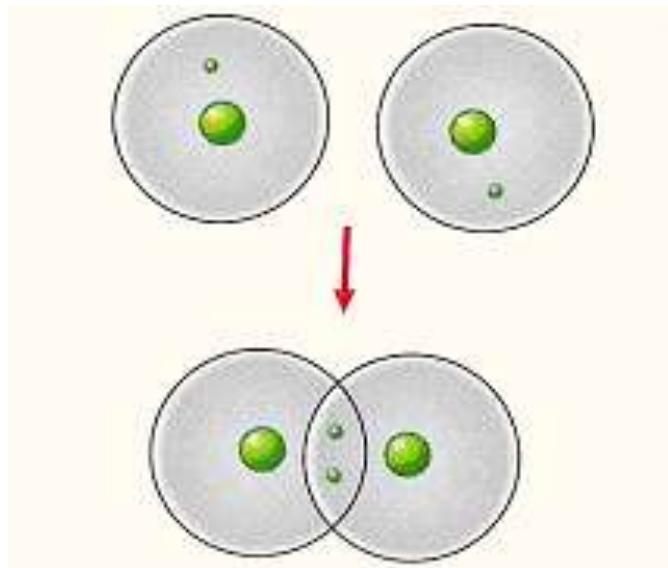
## III – Qu'observe-t-on par spectroscopie UV-visible ?

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

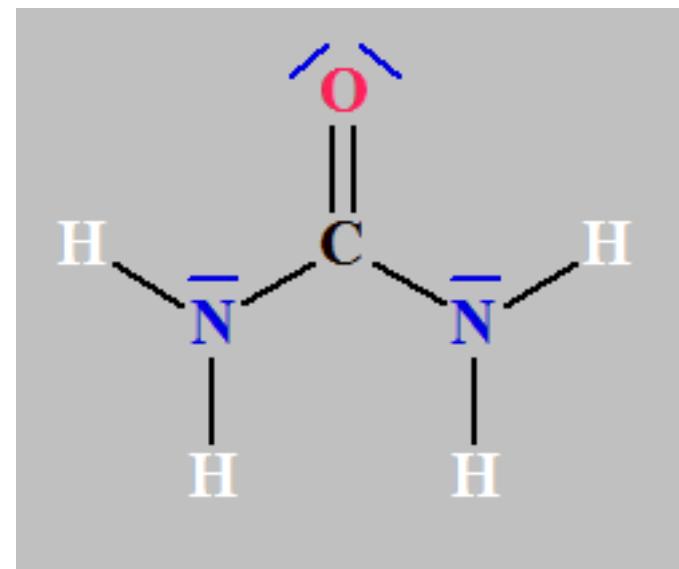
Un spectre UV-visible = spectre électronique

Les électrons contribuant à l'abs. sont:

➤ Les électrons de liaison

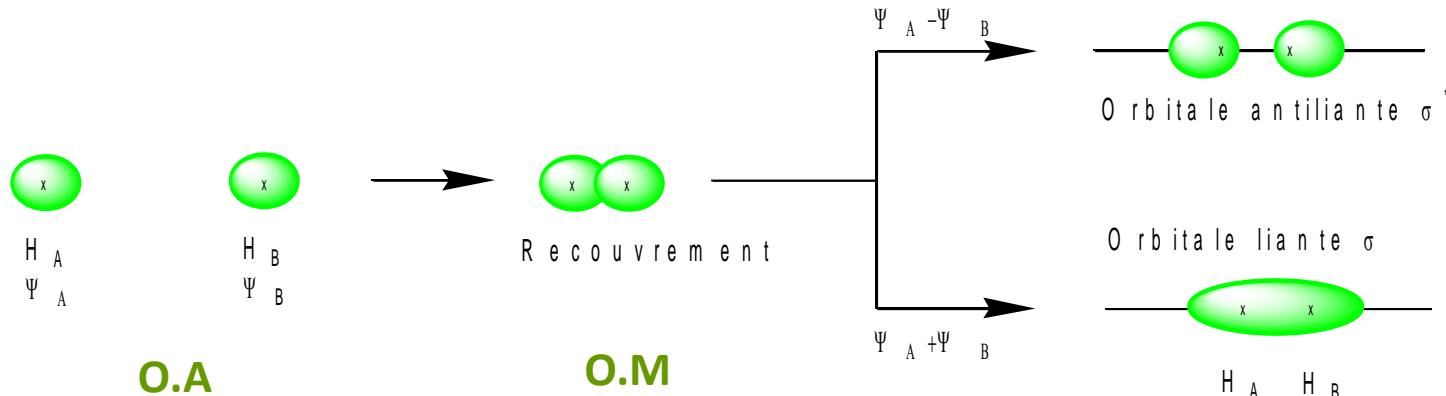


➤ Les électrons externes non liants



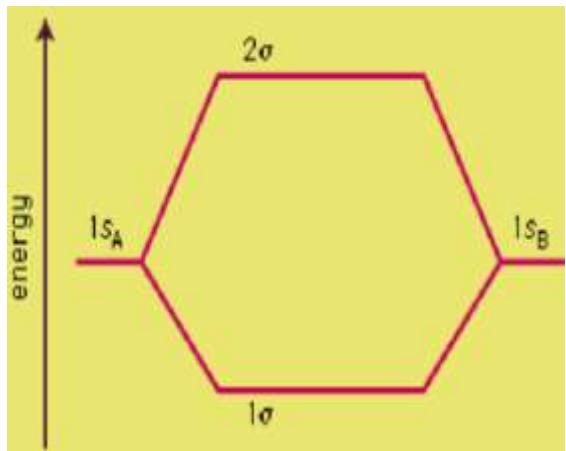
## III.2- Zoom sur les orbitales moléculaires

### Exemple des orbitales s

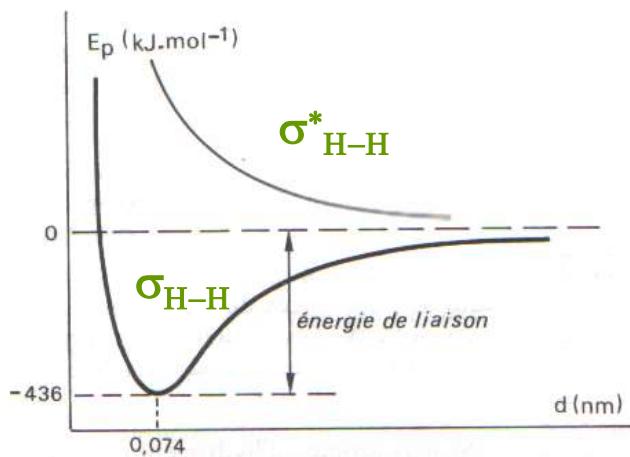


Formation d'une liaison covalente sigma.

## III.2- Zoom sur les orbitales moléculaires

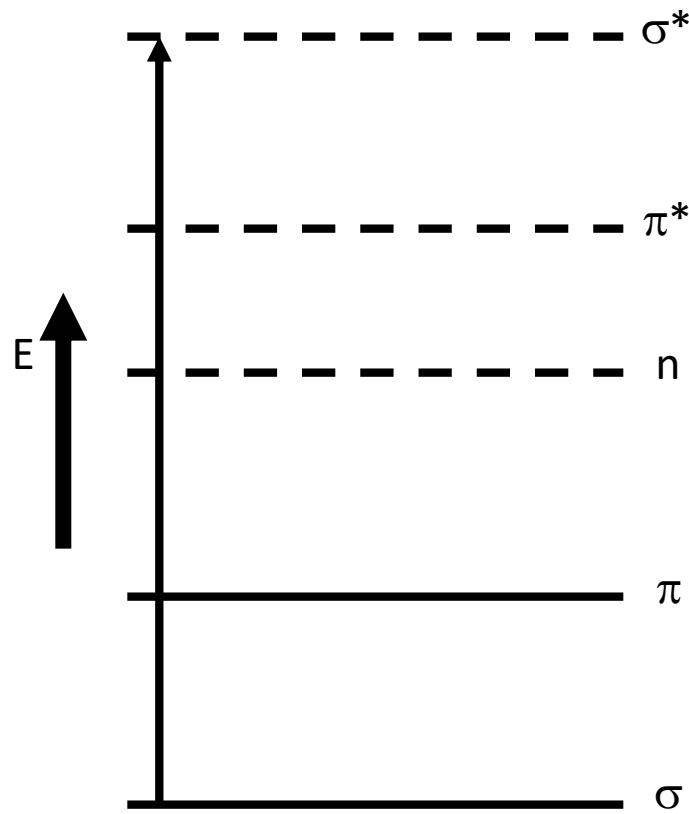


Le **nouveau système** formé par la liaison (la molécule) est **plus stable** (énergie plus basse) que les deux atomes isolés.



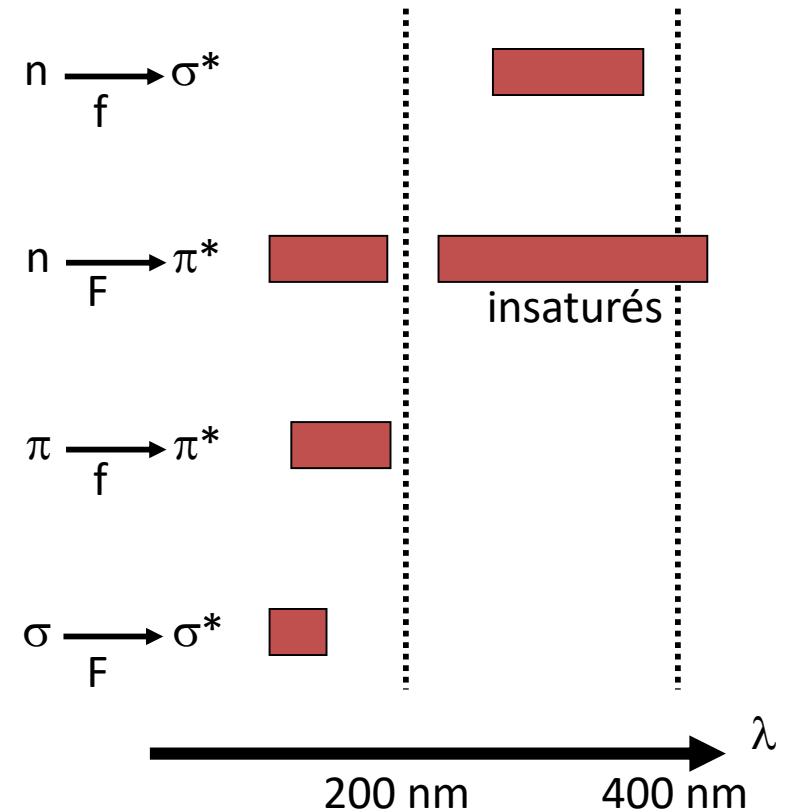
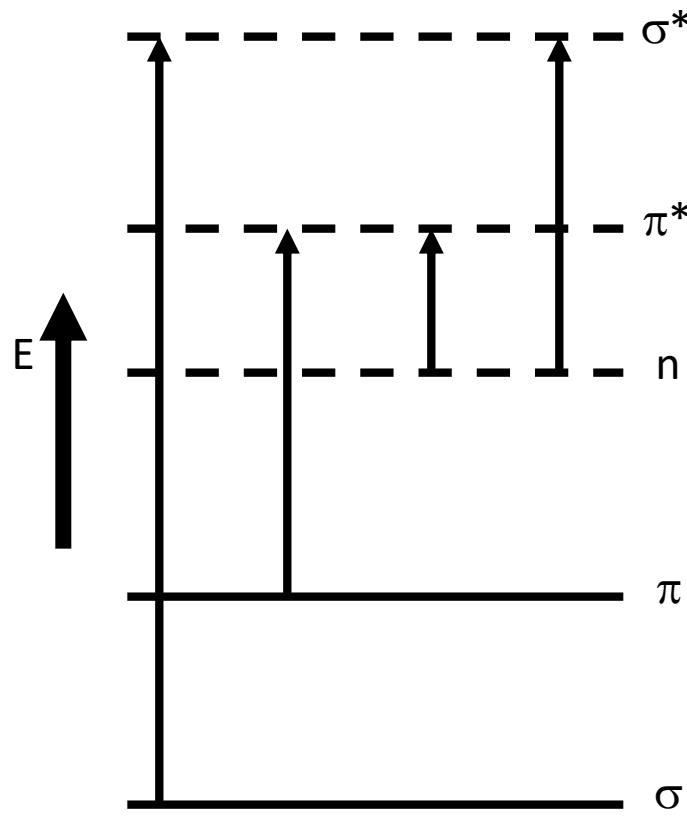
### III.3- Quelles transitions électroniques peut-on observer?

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



# *Transitions électroniques des composés moléculaires*

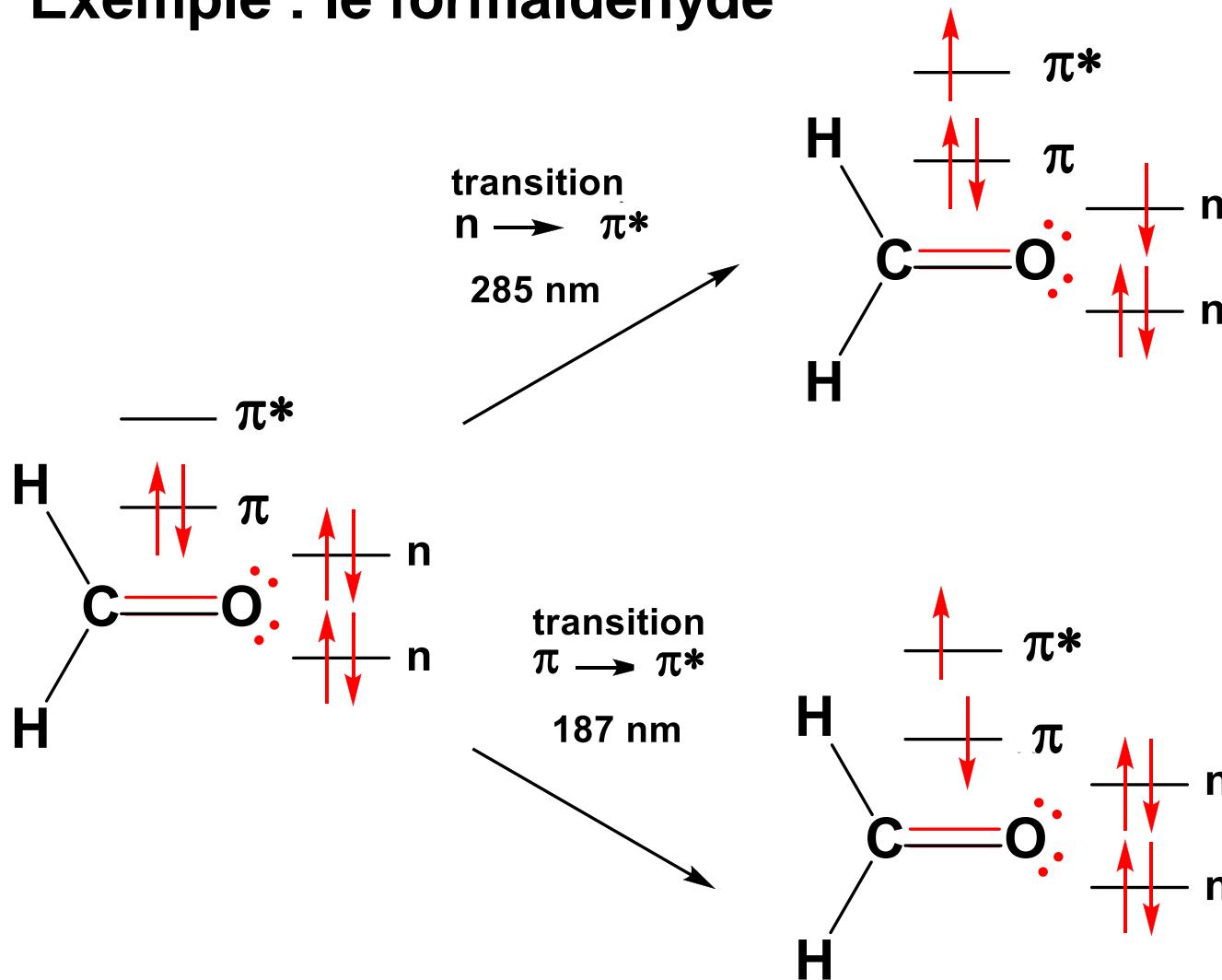
## Les plus couramment observées...



F = intensité forte  
f = intensité faible

# *Transitions électroniques des composés moléculaires*

## Exemple : le formaldéhyde

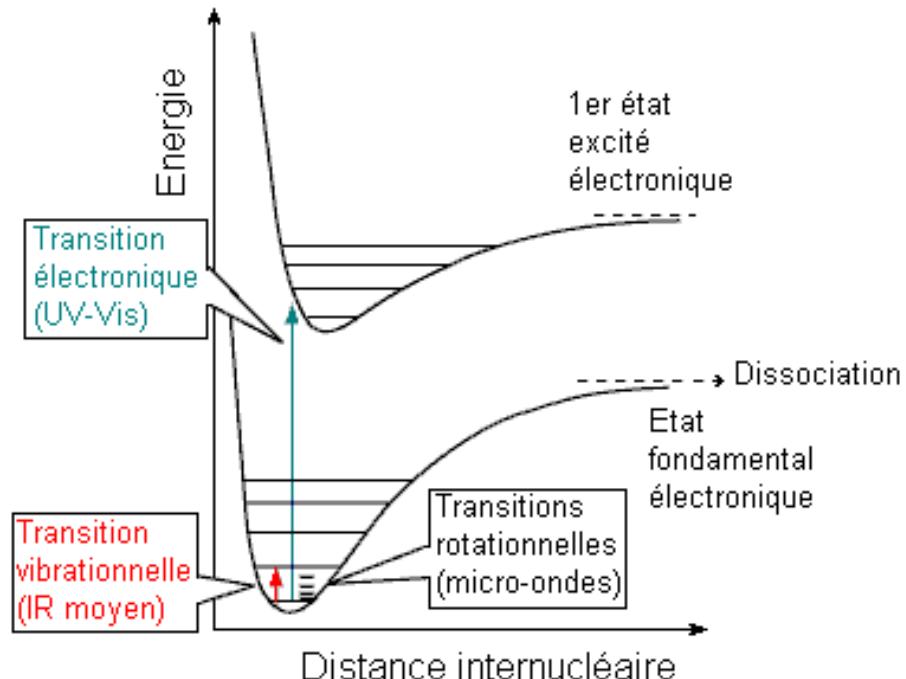


## III.4- Pourquoi observe-ton des bandes d'absorption?

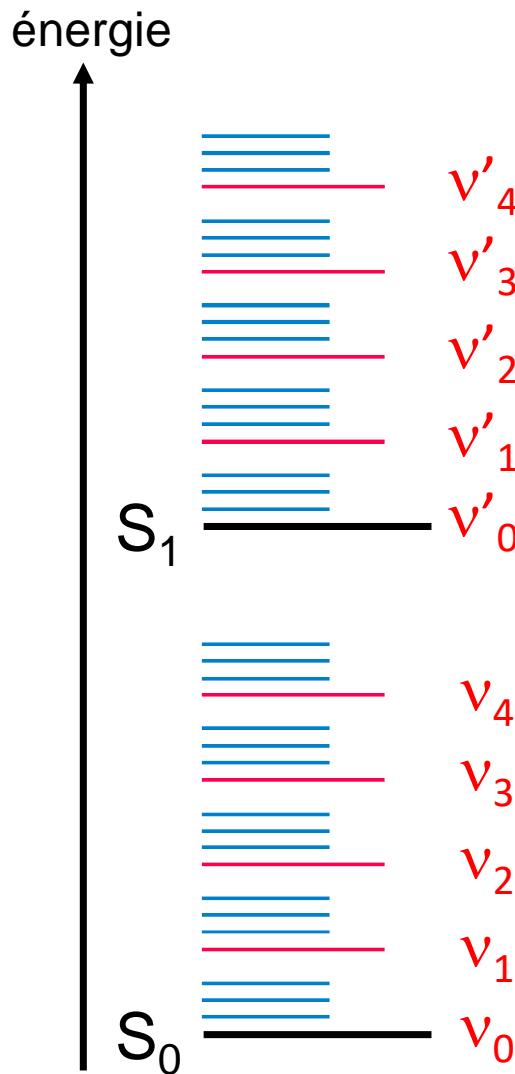
### III.4.a) Retour sur les états d'énergie d'une molécule diatomique

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 :

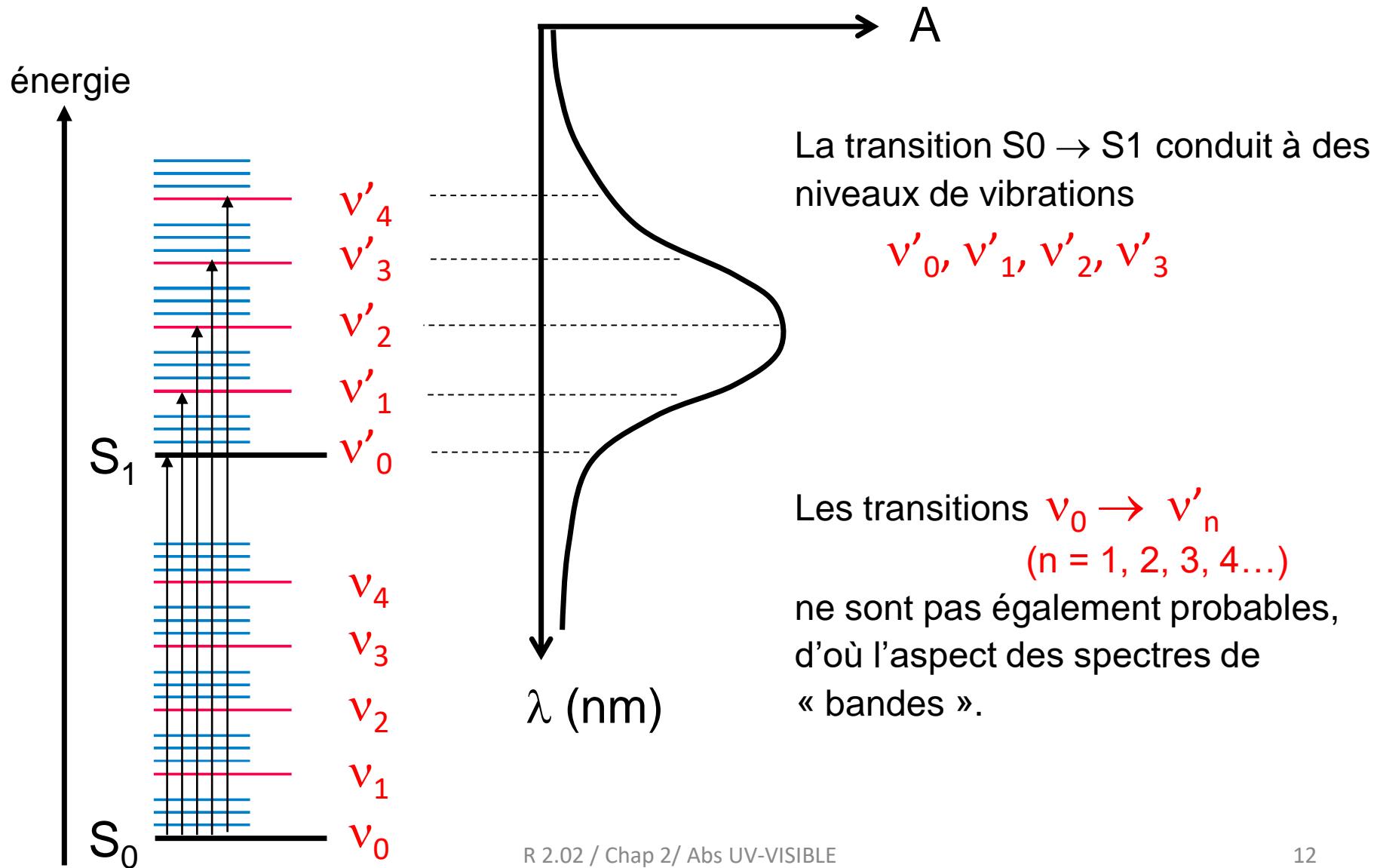
- Niveaux énergétiques **vibrationnels**

$v_0, v_1, v_2, v_3 \dots$

- Niveaux énergétiques **rotationnels**

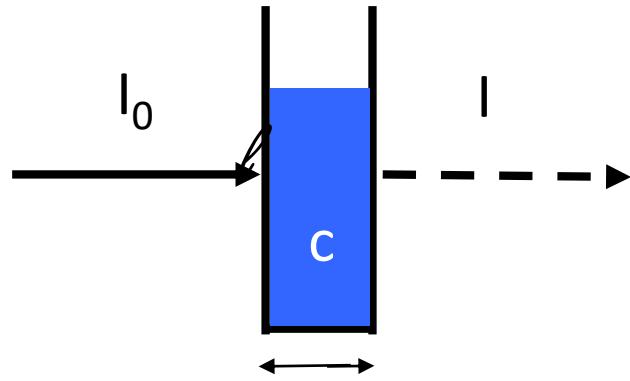
D'après la statistique de Boltzmann, pratiquement seul le niveau de vibration le plus bas ( $v = 0$ ) est occupé dans l'état fondamental  $S_0$ .

## 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

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

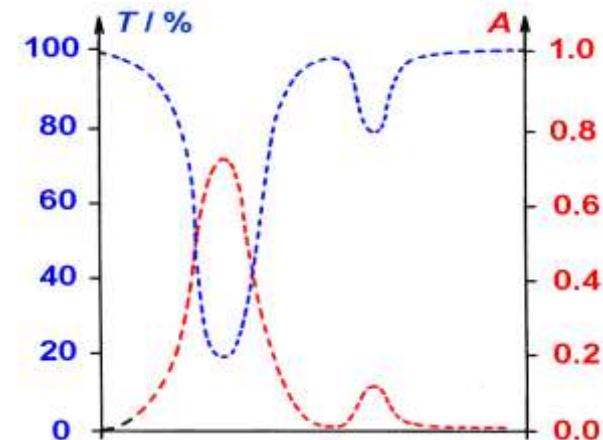
$\varepsilon_{\lambda}$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$\ell$  (cm)

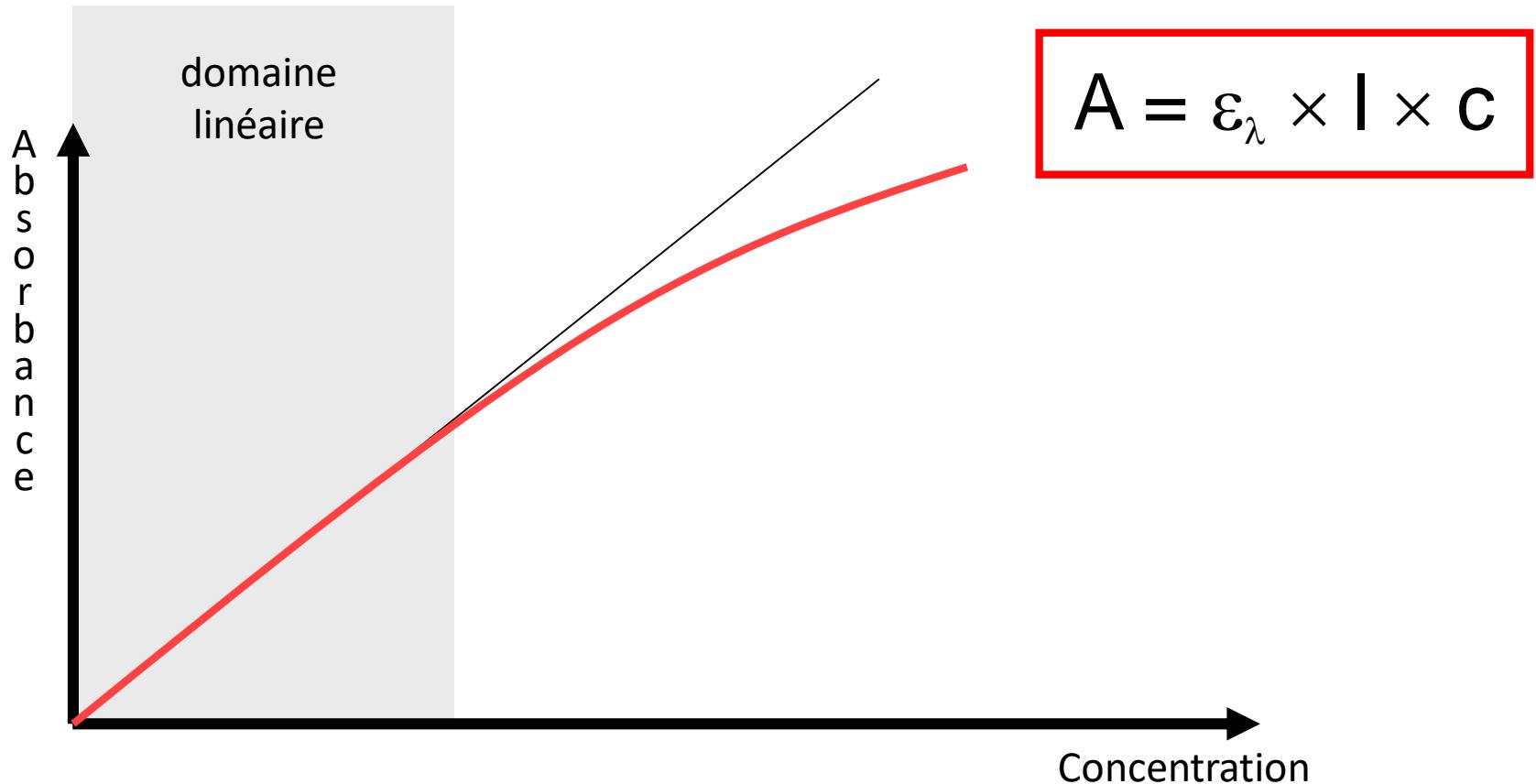
C ( $mol \cdot L^{-1}$ )

A = absorbance (pas d'unité)

T = transmittance (pas d'unité)

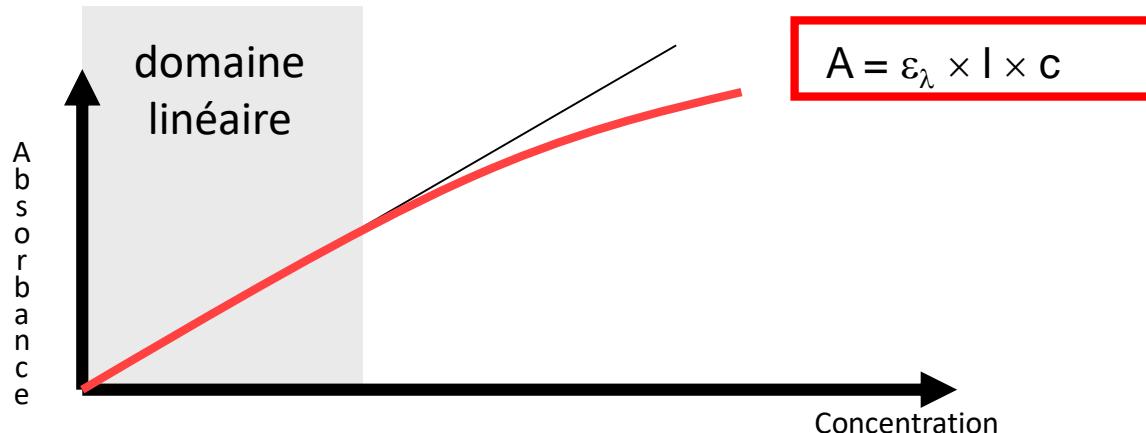


## IV.2– Quelles sont les limites de cette loi?



$\varepsilon_{\lambda}$  : 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

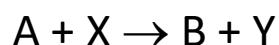
➤ Dosage spectrophotométrique

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

# Additivité des absorbances et points isobestiques

Les absorbances sont additives :

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

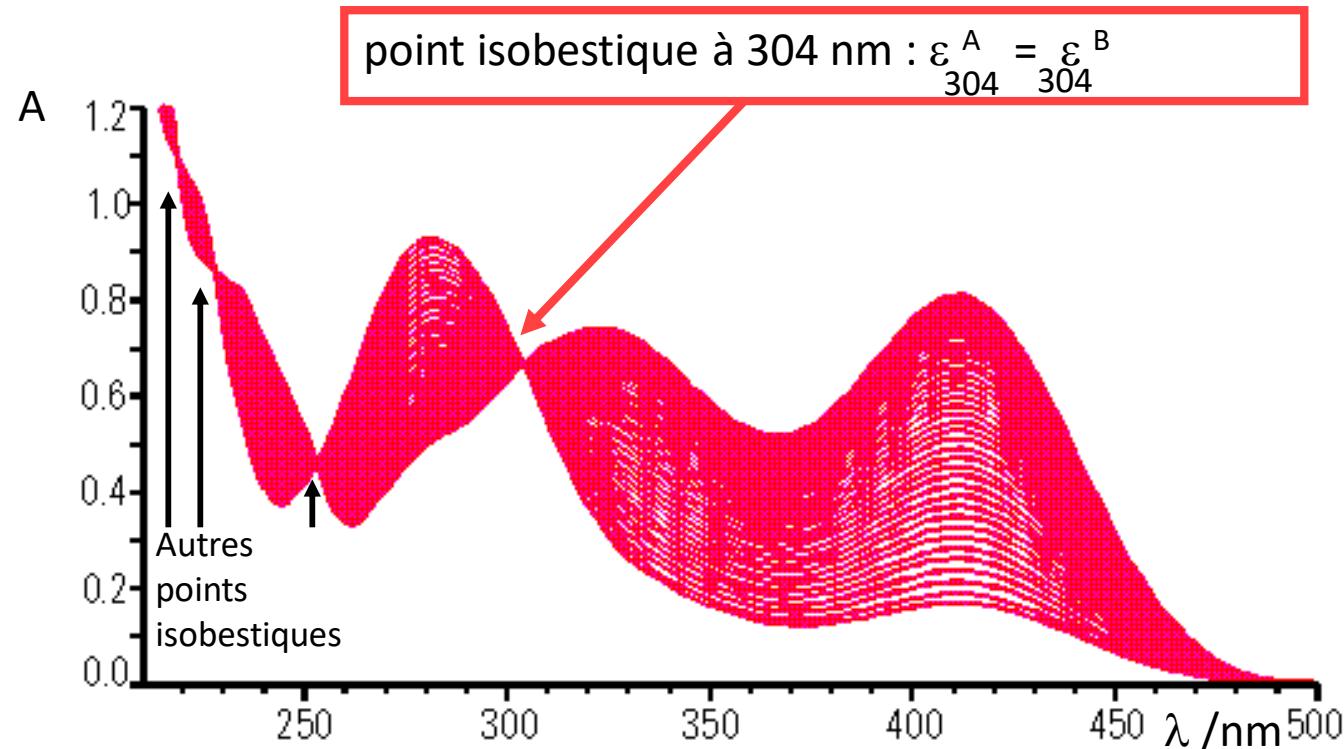


$$\varepsilon^A \neq 0 \quad \forall \lambda$$

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

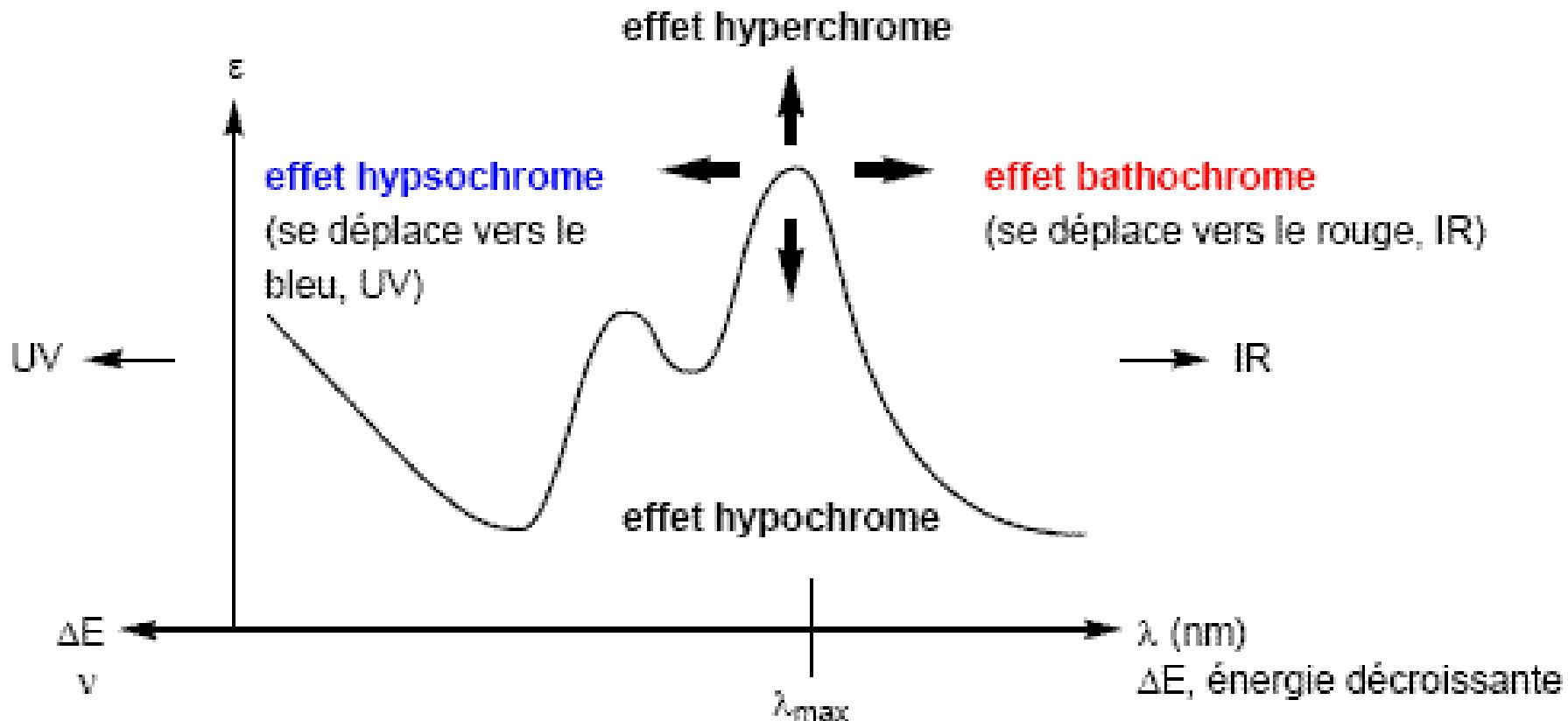
$$\varepsilon^X = 0 \quad \forall \lambda$$

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

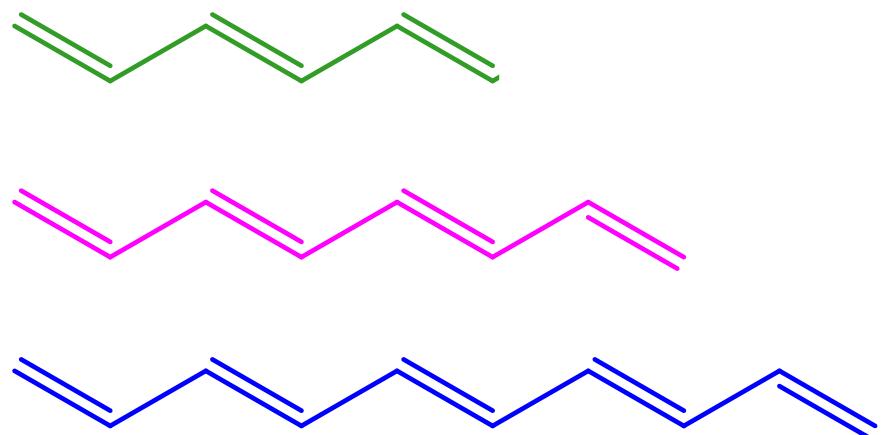
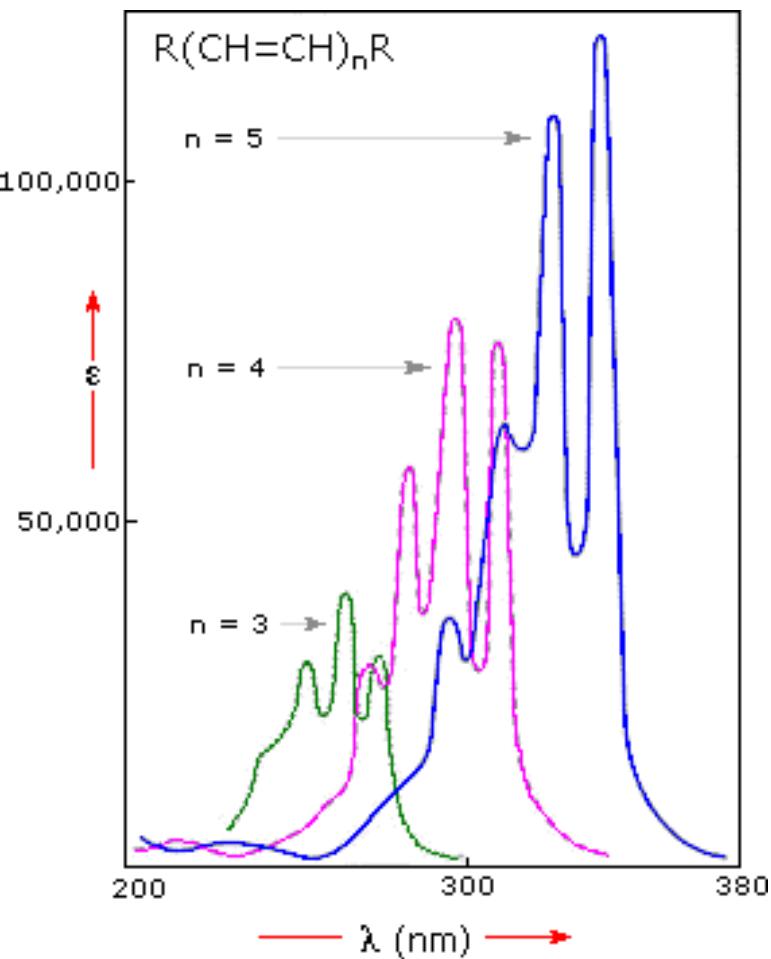


## IV.4 – Quels facteurs influencent les propriétés optiques des molécules?

Les déplacements de bande qui peuvent être observés :



Système  $\pi$  conjugué étendu provoque  
deux effets :  
➤ effet **bathochrome**  
➤ effet **hyperchrome**

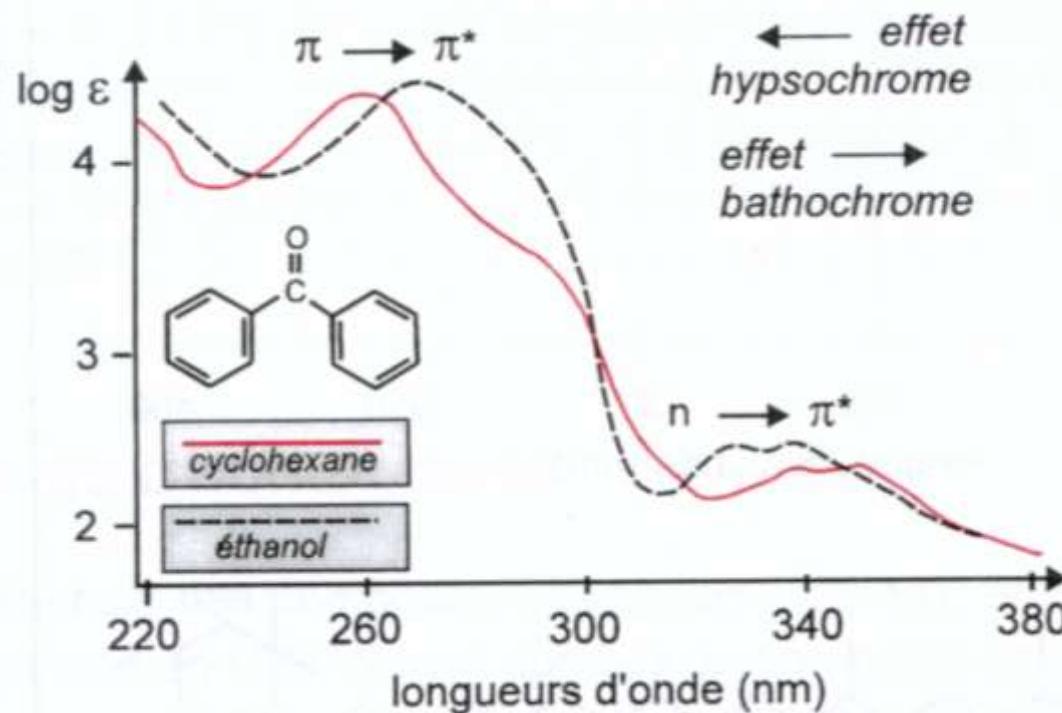


## IV.4.b) Influence du solvant utilisé

### → Effet solvatochrome

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

- Effet **bathochrome** (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

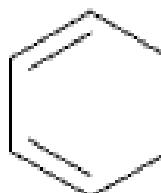
Ces groupements organiques sont des **chromophores**.

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

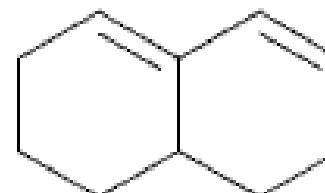
### Règles de Woodward (additivité des incrément d'effets de substituants)



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



253 nm



214 mm

### Incréments:

par C=C conjuguée:	+30 nm
par groupe R (alkyle):	+ 5 nm
par gourp 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	$n(O) \leftrightarrow \pi$
conjugaison	$n(S) \leftrightarrow \pi$
conjugaison	$n(NR_2) \leftrightarrow \pi$
conjugaison	$n(Cl) \leftrightarrow \pi$
conjugaison	$n(Br) \leftrightarrow \pi$

## 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  $\lambda_{\max}$  et  $\varepsilon$  pour caractériser un composé nouveau

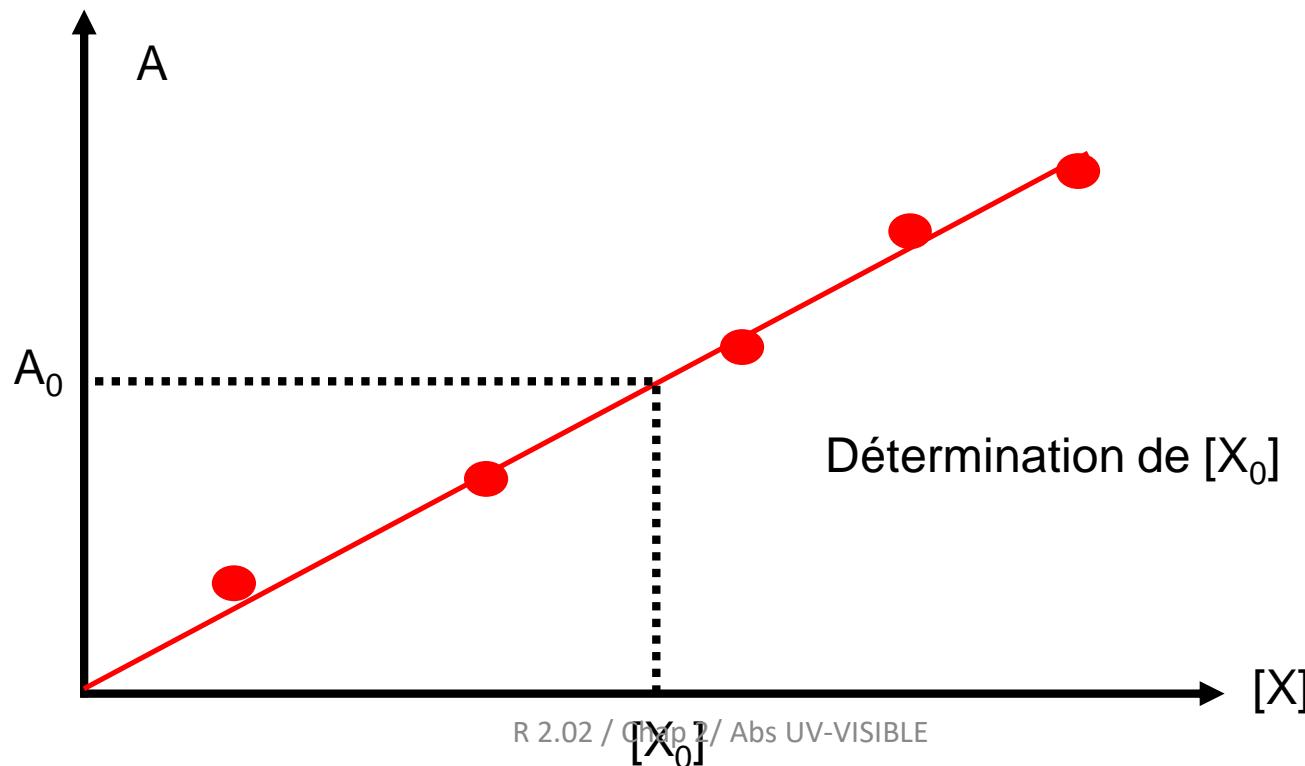
## Méthodes pour déterminer la concentration d'une solution inconnue

### ➤ 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

