

## II.1. Principe

- La spectroscopie UV-Visible est une spectroscopie moléculaire d'absorption ;
- A chaque rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  absorbé correspond une énergie ;
- Ainsi pour la différence d'énergie  $\Delta E = E_2 - E_1$ , il correspond une longueur d'onde  $\lambda$  donnée par la relation :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

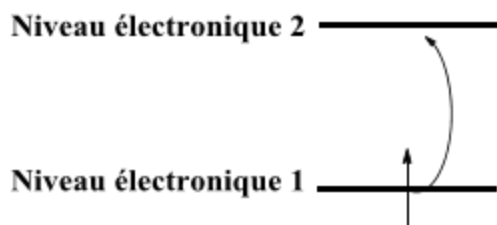
Avec :

$h$  : Constante de Planck =  $6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;

$C$  : Vitesse de la lumière =  $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;

$\lambda$  : Longueur d'onde en m.

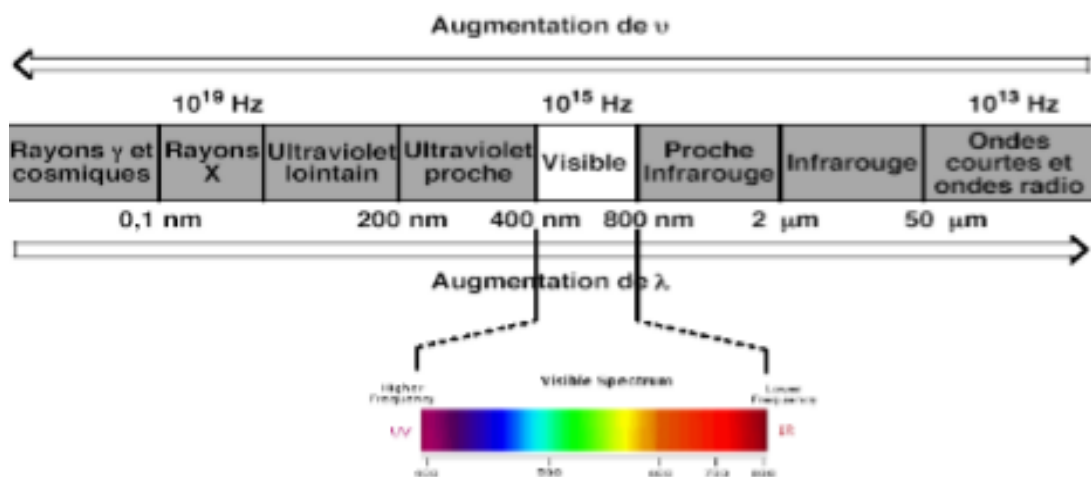
Saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.



La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité.

## II.2. Domaine UV-Visible

- Domaine UV-Visible  $\approx 10\text{-}800 \text{ nm}$  ;
  - UV-lointain:  $10\text{-}200 \text{ nm}$  ;
  - Proche-UV :  $200\text{-}400 \text{ nm}$  ;
  - Visible:  $400 \text{ nm}$  (indigo) -  $800 \text{ nm}$  (rouge);
  - Spectromètres UV-Visible usuels :  $200 - 800 \text{ nm}$ .



2

### II.3. Loi d'absorption de la lumière : Loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution (échantillon) de concentration  $C$  dans une cuve de largeur  $l$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

Le schéma de principe est le suivant :



$A$  est l'absorbance de l'échantillon  
 $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire  
 $l$  est la largeur de la cuve  
 $c$  est la concentration de la substance

#### II.3.1. Relations entre $I_0$ et $I$

L'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-klC}$$

Avec

$I_0$ : Intensité de la lumière incidente ;

$I$ : Intensité de la lumière transmise ;

$l$ : Epaisseur de la cuve (cm) ;

$C$ : Concentration des espèces absorbantes ;

k: Constante caractéristique de l'échantillon.

$$I = I_0 e^{-k l C} \quad \log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C$$

A =  $\log(I_0/I)$  (Absorbance ou densité optique)

$I/I_0 = T$  : Transmission

% T : Transmittance

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (Caractéristique de la substance à une longueur d'onde donnée) ;

$\epsilon$ : Les valeurs expérimentales varient de 0 à  $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

**loi de Beer-Lambert :  $A = -\log T = \epsilon l C$**

Si C est la molarité,  $\epsilon$  en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

### II.3.2. Validité de la loi de Beer-Lambert

- Elle s'applique à des radiations monochromatiques ;
- Elle s'applique pour des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...) et dans la partie rectiligne du tracé.

### II.3.3. Allure du spectre d'absorption UV-visible

- Spectre UV-visible : Tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm) ;
- Bande caractérisée par la position de  $\lambda_{\max}$ , son intensité est reliée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\max}$ .



## II.4. Transitions électroniques

C'est le passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti-liantes non remplies. Elles ont lieu, lorsque la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence entre l'état fondamental et excité.

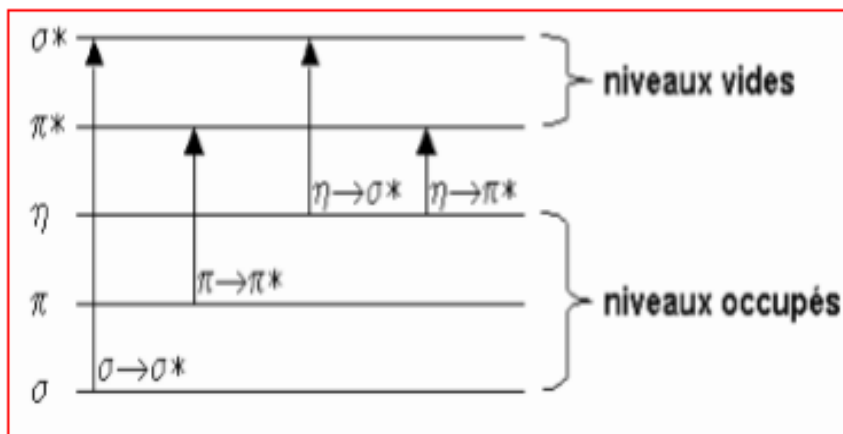
- Règles de sélection  $\Rightarrow$  transition permise (active).

Interdite (inactive).

Les transitions sont permises, si elles provoquent :

- Une variation du moment dipolaire électrique ;
- Orbitales impliquées telles que  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$ .

Le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.



**II.4.1. Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$** 

- Transition d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  vers une OM anti-liante  $\sigma^*$  : Grande variation d'énergie
- Bande d'absorption  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 
  - Intense ;
  - UV-lointain, vers 130 nm.
- Exemple : Hexane  $\text{C}_6\text{H}_{14}$   $\lambda = 135 \text{ nm}$   $\epsilon = 10\,000$

**II.4.2. Transition  $n \rightarrow \sigma^*$** 

- Transfert d'un électron du doublet n d'un hétéro-atome (O, N, S, Cl... ) à un niveau  $\sigma^*$
- Energies inférieures à celles des transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .
- Bande d'absorption  $n \rightarrow \sigma^*$ 
  - Moyenne
  - $\lambda$  : 150 - 250 nm
  - $\epsilon$  : 100 – 5000  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
  - Exemples :
    - $\text{CH}_3\text{OH}$   $\lambda_{\text{max}} = 183 \text{ nm}$   $\epsilon = 500$
    - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$   $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$   $\epsilon = 2000$
    - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$   $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$   $\epsilon = 800$

**II.4.3. Transition  $n \rightarrow \pi^*$** 

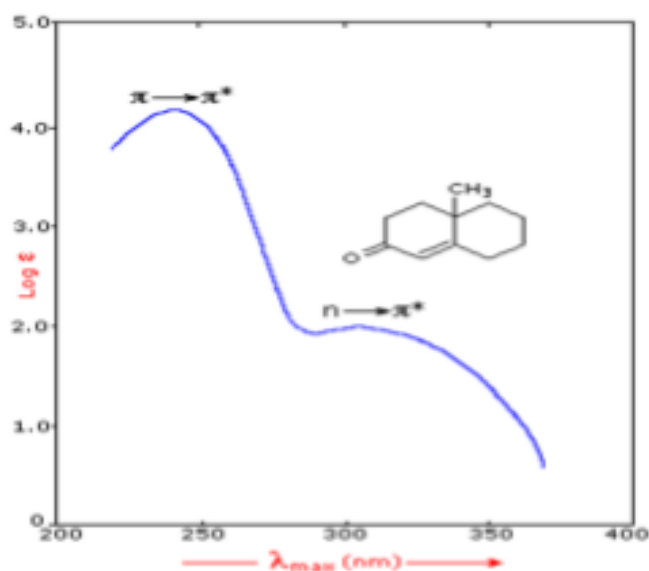
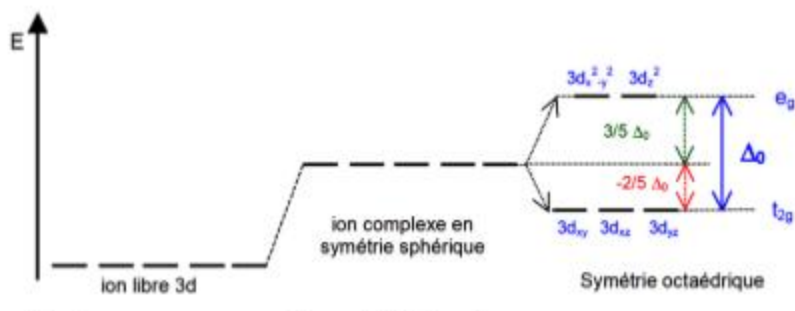
- Cas des molécules avec hétéroatome appartenant à un système insaturé ;
- $\epsilon$  est compris entre 10 – 100.
- Exemples :
  - Fonction carbonyle  $\lambda_{\text{max}}$  : 270 – 295 nm
  - Ethanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$   $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$   $\epsilon = 12$

**II.4.4. Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$** 

- Cas des molécules qui possèdent des doubles liaisons ;
- Absorption très intense ;
- $\epsilon$  est compris entre 1000 – 10000 ;
- $\lambda_{\text{max}}$  : 165 – 200 nm ;

➤ EXEMPLES :

| Exemple            | Transition               | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | $\varepsilon$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$ ) |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Ethylène           | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 165                         | 15000                                                                   |
| Hex-1-yne          | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 180                         | 10000                                                                   |
| Ethanal            | $n \rightarrow \pi^*$    | 293                         | 12                                                                      |
|                    | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 180                         | 10000                                                                   |
| Nitrométhane       | $n \rightarrow \pi^*$    | 275                         | 17                                                                      |
|                    | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 200                         | 5000                                                                    |
| Bromure de méthyle | $n \rightarrow \sigma^*$ | 205                         | 200                                                                     |

**II.4.5. Transition  $d \rightarrow d^*$** Effet du champ cristallin

## Complexes des métaux de transition colorés

Exemple : Solution aqueuse du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  bleue.

## II.5. Groupements influençant les transitions électroniques

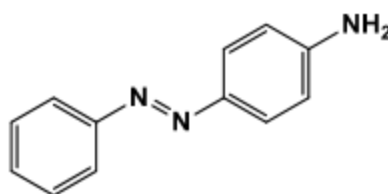
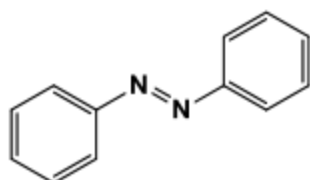
### Terminologie

• **Groupement chromophore** : Responsable d'une absorption indépendamment du squelette carboné

Exemple :  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ...

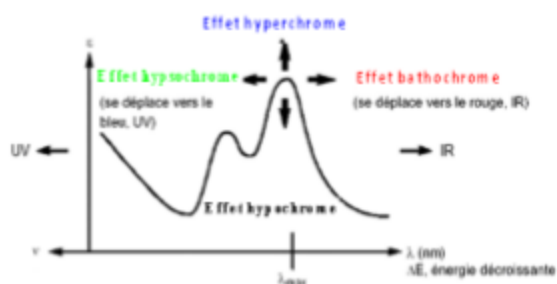
• **Groupement auxochrome** : Groupement saturé lié à un chromophore, il modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption. Exemple :  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ...

• Exemples :



**Effet hypsochrome** :  
déplacement des  
bandes d'absorption  
vers les courtes  
longueurs d'onde

**Effet hyperchrome** :  
augmentation de l'intensité  
d'absorption



**Effet hypochrome** :  
diminution de l'intensité  
d'absorption

**Effet bathochrome** :  
déplacement des  
bandes d'absorption  
vers les grandes  
longueurs d'onde

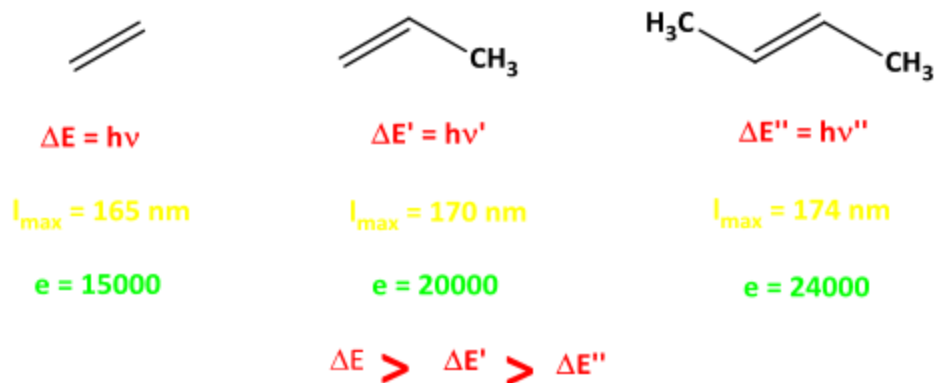
## II.6. Facteurs influençant les transitions électroniques

### II.6.1. Effet de la substitution

• La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore ;

- L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas des groupements alkyles sur les doubles liaisons.

Exemple :



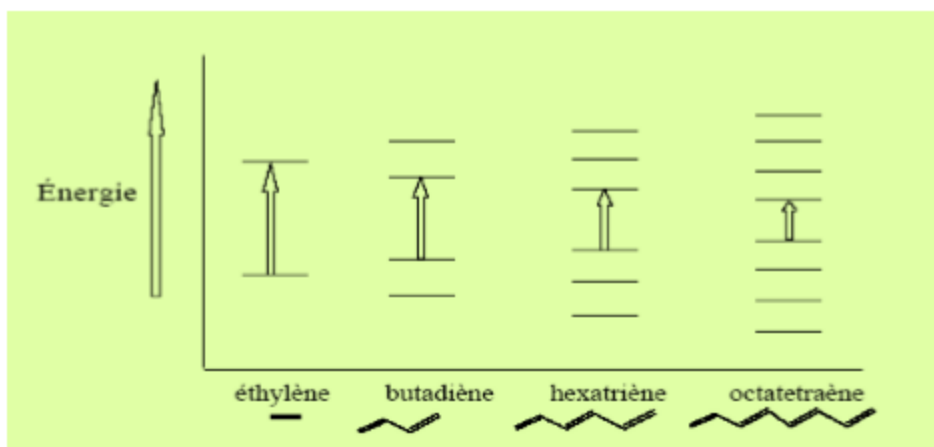
- **Substituants à effet mésomère (auxochromes)**

OH, -OR, -X, -NH<sub>2</sub>, ... portés par un chromophore C=C ou C=O : Effets bathochrome et hyperchrome.

### II.6.2. Effet de la conjugaison

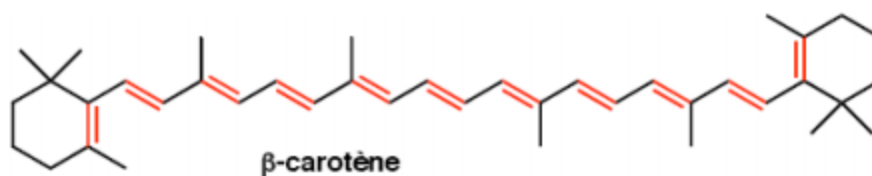
- L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome ;
- Enchaînement d'insaturations → délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la molécule ;  
 $\Leftrightarrow$  Facilité de mouvement des électrons ;

$\Rightarrow$  un rapprochement des niveaux d'énergies :



| Nom                           | Formule Structurale                                                                   | $\lambda_{\max}$ (nm) | Energie<br>(Kj.mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Ethène                        | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                             | 165                   | 723                                |
| Buta-1,3-diène                | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                         | 217                   | 551                                |
| (3E)-hexa-1,3,5-tiène         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                     | 268                   | 447                                |
| (3E,5E)-octa-1,3,5,7-tétraène | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 290                   | 384                                |

**Remarque :** Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels avec chromophores conjugués étendus. Exemple: La couleur orangée du  $\beta$ -carotène provient de la réunion de onze doublets avec chromophores conjugués étendus.



### ➤ Composés benzéniques

• L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques ;

- Plusieurs transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$
- Benzène : Trois bandes d'absorption dues à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$

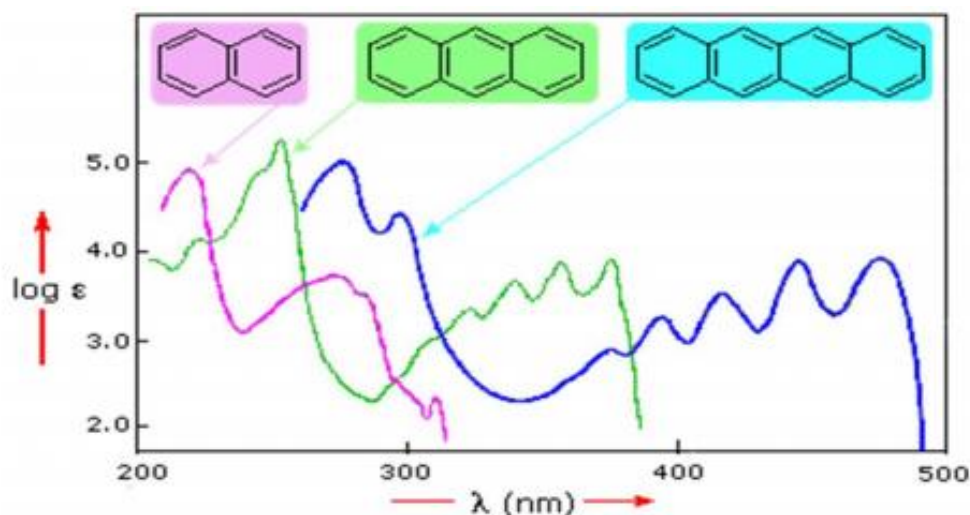
➤  $\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$   $\epsilon = 60000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

➤  $\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$   $\epsilon = 7900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

➤  $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$   $\epsilon = 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

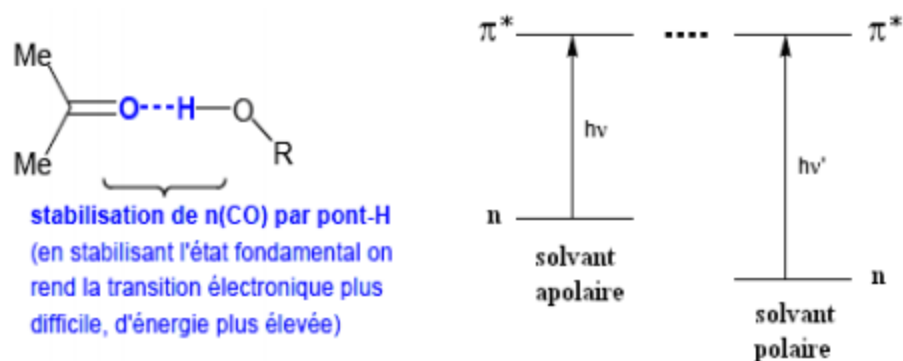
### ➤ Aromatiques polynucléaires

Plus le nombre de cycles condensés augmente, plus  $\lambda$  augmente jusqu'au visible.



### II.6.3. Effet du solvant

- Cas de la transition  $n \rightarrow \pi^*$  : Groupement carbonyle des cétones.



- Cas de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$

Par augmentation de la polarité du solvant :

Transition  $n \rightarrow \pi^*$  : Effet hypsochrome.

Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  : Effet bathochrome.

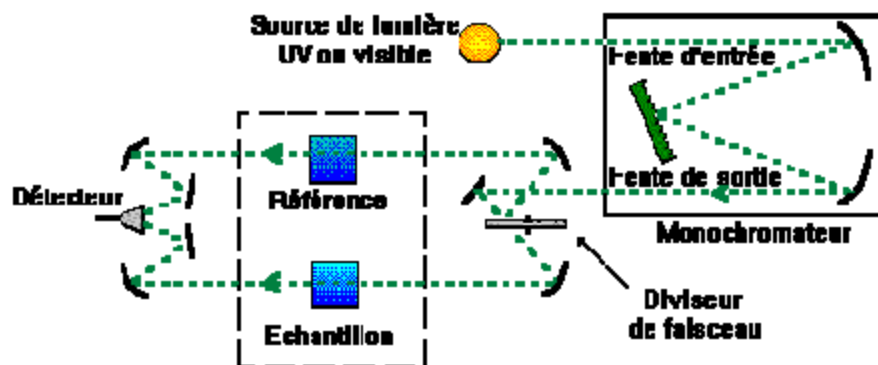
#### En résumé

- Le déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants permet de reconnaître la nature électronique des transitions observées ;
- Le spectre UV-Visible ne permet pas l'identification d'un produit ;
- Le spectre UV-Visible permet l'identification du groupement chromophore qu'il contient.

## II.8. Techniques expérimentales

### II.8.1. Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- Visible double faisceau.



Il est constitué des éléments suivants :

#### Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

#### Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

#### Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

#### Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus

sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

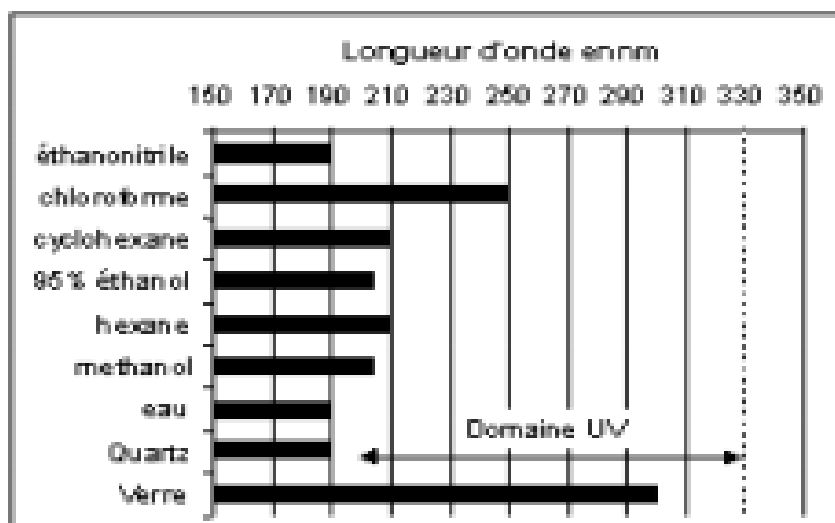
**Remarque :** En UV-Visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

### II.8.2. Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

#### II.8.2.1. Solvants

Pour l'étude en solution, le composé doit être dissous dans un solvant convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



Exemple : L'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm.

#### II.8.2.2. Cellules

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve. Les cellules de mesure sont généralement des tubes parallélépipédiques de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Elles sont

en quartz pour le domaine UV-Visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.

## **II.9. Applications de la spectroscopie UV-Visible**

### **II.9.1. Analyse qualitative**

Les spectres UV-Visible fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

### **II.9.2. Analyse quantitative**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-Visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament ;
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique ;
- Dosage du benzène dans le cyclohexane.

### **II.9.3. Autres applications**

D'autres applications sont connues pour le contrôle de qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires...