

I. Introduction :

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par la longueur d'onde λ , ou la fréquence ν .

$$\nu = c / \lambda$$

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

λ est généralement exprimé en nm. ($1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$)

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h \cdot \nu$$

h : constante de Planck = $6,624 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}^{-1}$

II. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie.

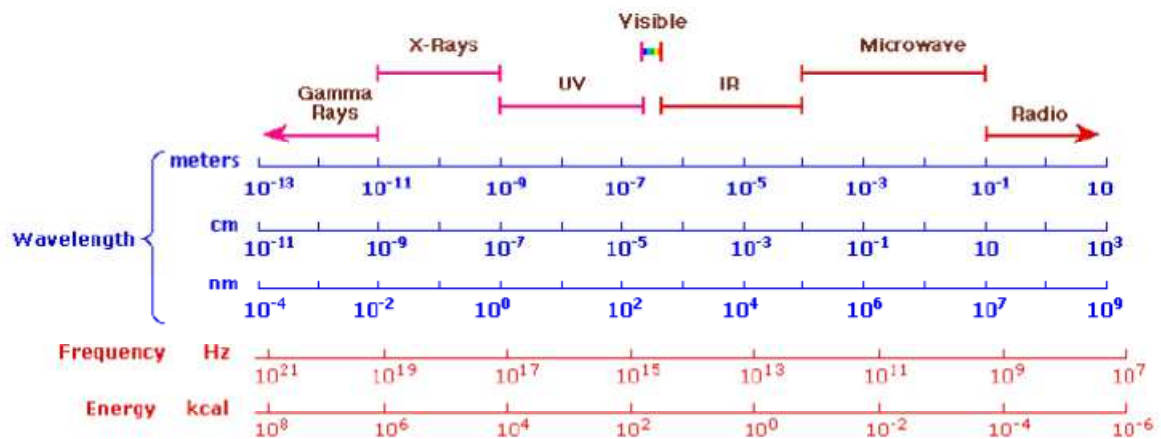


Figure I.1 Spectre électromagnétique.

III. Spectrométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

1) Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité.

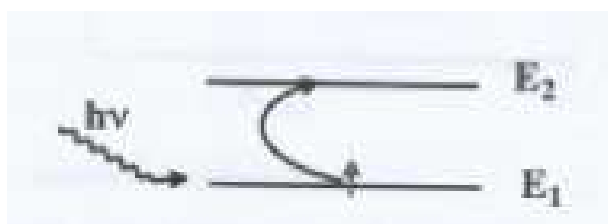
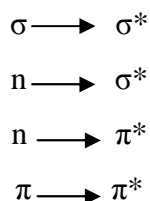


Figure I.2 Transition électronique.

2) Transitions électroniques :

Les transitions électroniques sont permises si $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$, c'est-à-dire qu'il y a transition entre orbitales de même spin et de symétrie différente.

Les transitions permises sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons σ et π . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons n .

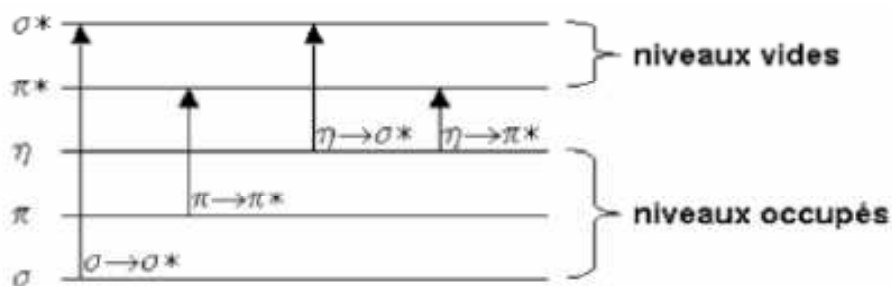


Figure I.3 Transitions électroniques permises

Transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans l'UV lointain, car le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire σ vers une orbitale moléculaire σ^* nécessite beaucoup d'énergie.

Exemple : l'hexane C_6H_{14} , $\lambda_{\max} = 135$ nm, transition de forte intensité.

Les hydrocarbures saturés ne présentent que des liaisons de ce type, ils sont transparents dans le proche UV.

Transition $n \longrightarrow \sigma^*$:

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes porteurs de doublets libres (O, N, S) présentent ce type de transitions. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions $\sigma \longrightarrow \sigma^*$.

Elles correspondent à des longueurs d'onde entre 150 et 250 nm. Le coefficient d'absorption varie de 100 à 5000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Cette transition se situe vers 180 nm pour les alcools, 190 nm pour les éthers et 220 nm pour les amines.

Exemple : éthylamine $\lambda_{\max} = 210$ nm, éther $\lambda_{\max} = 190$ nm.

Transition $n \longrightarrow \pi^*$:

Ce sont des transitions peu intenses, rencontrées dans le cas de molécules comportant un atome avec un doublet non liant appartenant à un système insaturé.

Le coefficient d'absorption est compris entre 10 et 100 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Exemple : fonction carbonyle, λ se situe entre 270 et 295 nm.

Ethanal $\lambda_{\max} = 293$ nm.

Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$:

On la rencontre pour les composés qui possèdent des doubles liaisons. Il y a passage d'un électron d'une OM π vers une OM π^* , ces transitions sont fortes avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à 10000 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Exemple : éthylène $\lambda_{\max} = 165$ nm.

Transition $d \longrightarrow d$:

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales d sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes sont colorés et l'absorption dans le visible est

souvent due à une transition d-d où on a passage d'un électron d'une orbitale d occupée vers une orbitale d vacante de plus haute énergie.

Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

3) Groupements chromophores :

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (cétones, alcènes, amines....etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible.

Chromophore	exemple	transition	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	solvant
C=C	éthylène	$\pi \longrightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-hexyne	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	ethanal	$n \longrightarrow \pi^*$	293	12	hexane
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	180	10000	
N=O	nitrométhane	$n \longrightarrow \pi^*$	275	17	ethanol
		$\pi \longrightarrow \pi^*$	200	5000	
C-X	Bromure de méthyle	$n \longrightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

4) Facteurs influençant les transitions électroniques :

Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome.

Le déplacement des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes est appelé effet hypsochrome.

L'augmentation de l'intensité d'absorption est appelé effet hyperchrome.

La diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

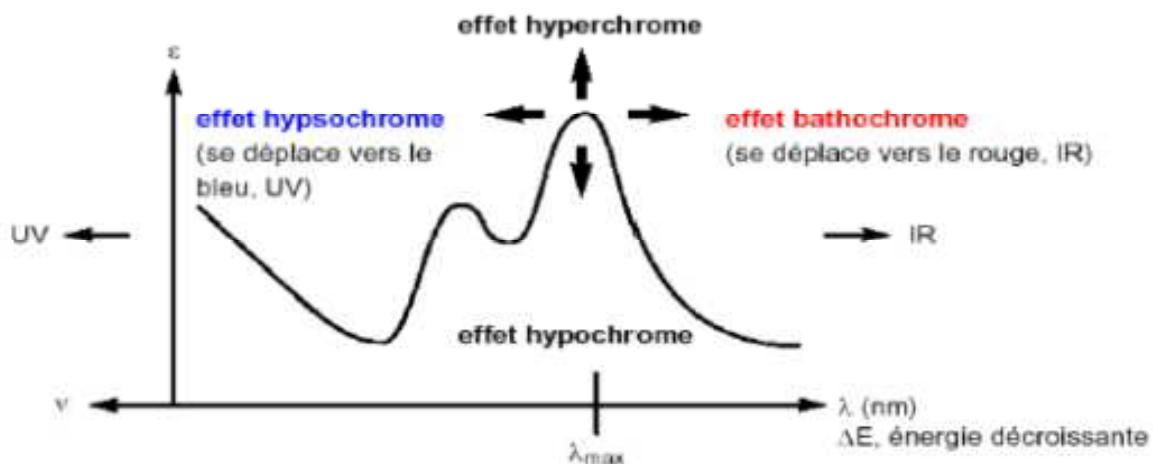


Figure I.4 Variations de l'absorbance.

Effet de la substitution

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

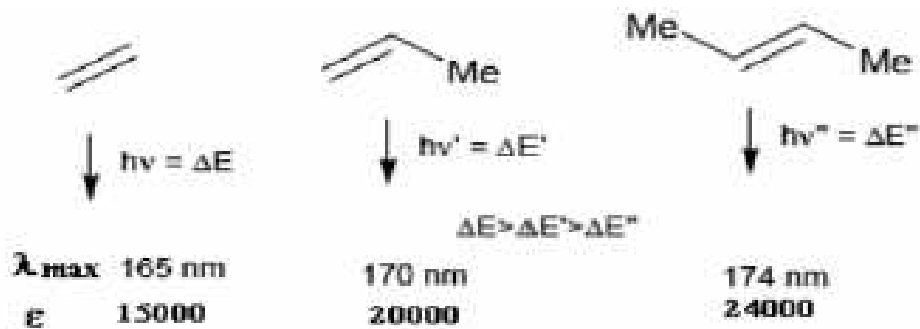


Figure I.5 Effet de la substitution sur l'absorbance.

Effet de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons π traduit la facilité de ces électrons à se déplacer le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie.

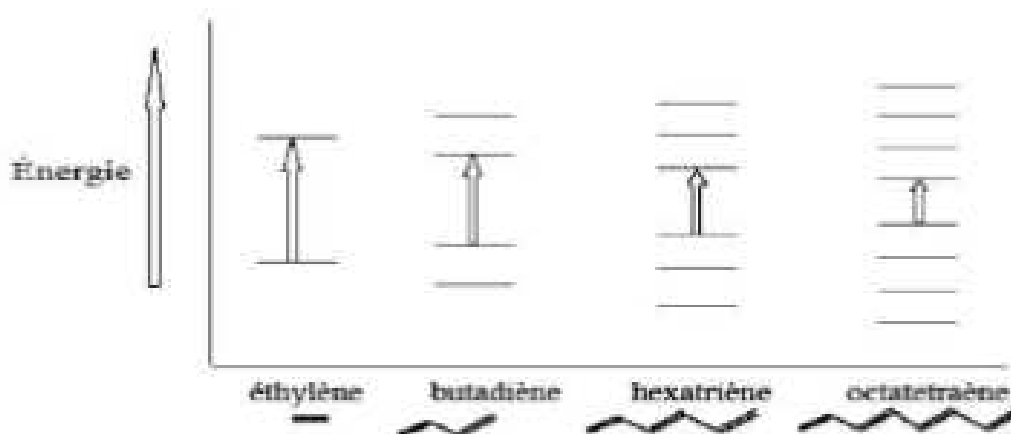


Figure I.6 Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

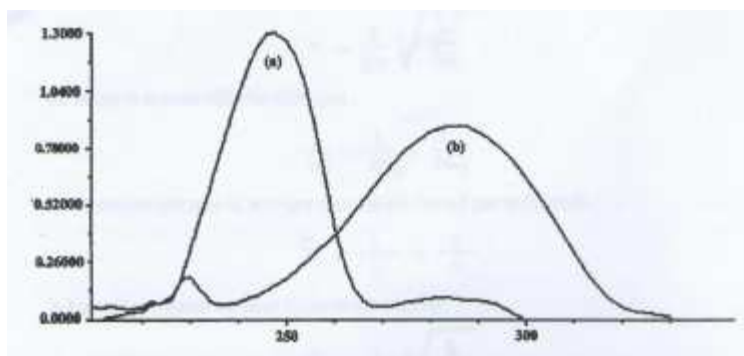


Figure I.7 spectres UV: a) phCHO. B) ph-CH=CH-CHO.

5) Application de la spectrométrie UV-Visible :

Analyse qualitative

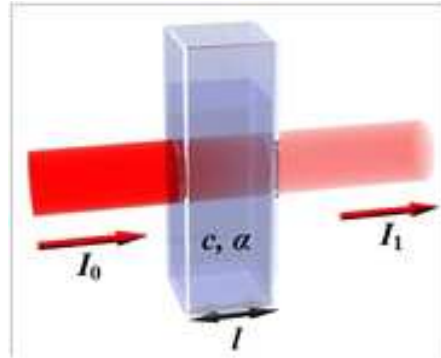
La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement.

Analyse quantitative

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative.

On applique la loi de **Beer Lambert** : $A = \epsilon \cdot C \cdot l$

On considère une cuve de longueur l , traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration C . S'il y a absorption, le rayon sortira avec une intensité I ($I < I_0$).



La loi de Beer Lambert établit un lien de proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration C :

ϵ : coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)

L'absorbance A est aussi appelée densité optique (d.o)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

T : transmittance, $T = \frac{I}{I_0}$

6) Additivité de l'absorbance :

A une longueur d'onde λ , l'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes est la somme des absorbances des espèces.

$$A = \sum_{i=0}^n A_i(\epsilon_i \cdot l \cdot C_i)$$

7) Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage :

A partir de la loi de Beer Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance.

Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_{max} .

- On prépare une série de solution à différentes concentrations C_i , et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λ_{\max} .
 - On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(C_i)$.
 - On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{\max} .
- A partir de la courbe on peut lire la concentration C de notre solution d'absorbance A .

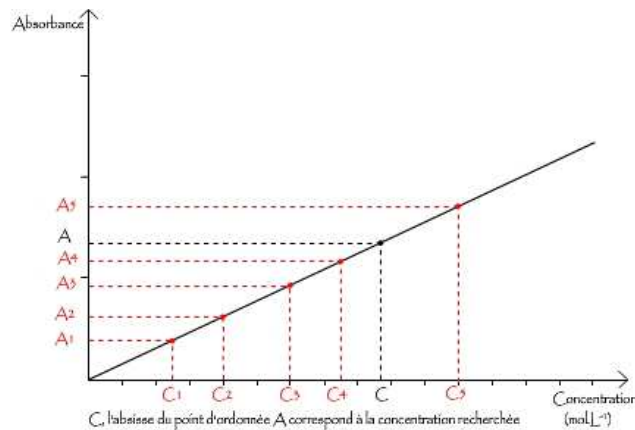


Figure I.8 Courbe d'étalonnage.

8) Appareillage

Il existe deux types d'appareils :

Les spectromètres à monofaisceau dont le schéma représentatif est donné dans la figure I.9.

L'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances:

L'absorbance de la cellule qui peut être en quartz, en verre ou en polymère.

L'absorbance du solvant.

L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

Dans ce cas il est important de faire le blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.

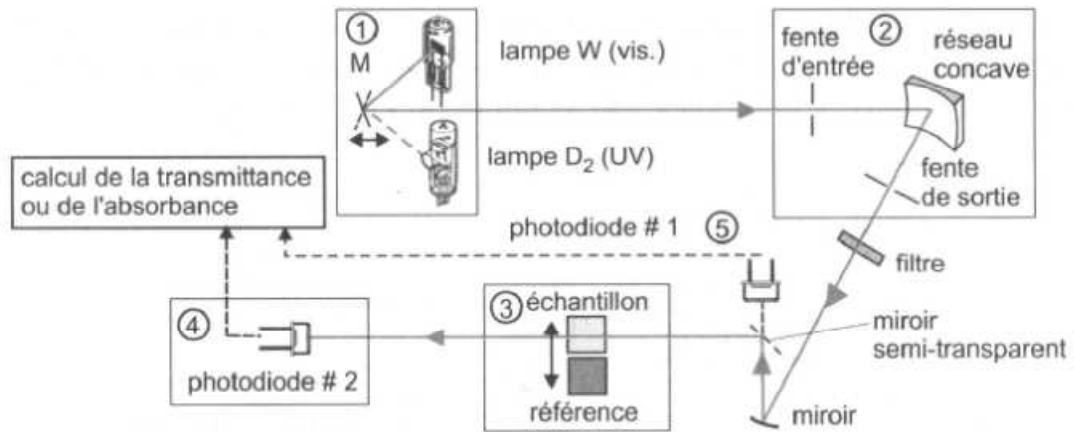


Figure I.9 Schéma d'un spectrophotomètre monofaisceau à monochromateur

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Les spectrophotomètres à double faisceau dont lesquels un faisceau traverse le compartiment échantillon et un autre le compartiment référence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire le blanc car la soustraction est faite automatiquement par le logiciel de calcul.

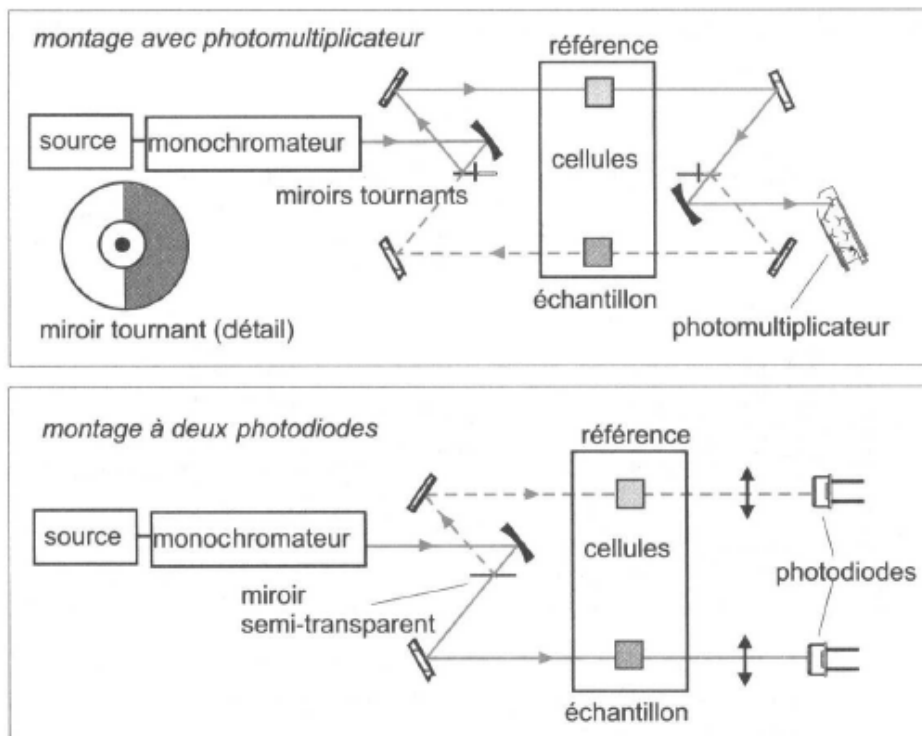


Figure I.10 schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Série d'exercices N°1**Exercice 01**

Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les molécules suivantes :

CH_4 , CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Exercice 02

Le spectre UV de l'acétone présente deux bandes d'absorption à :

$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 15$ et $\lambda_{\text{max}} = 190 \text{ nm}$ avec $\epsilon_{\text{max}} = 100$.

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

Exercice 03

1) A partir des valeurs de λ_{max} (en nm) de ces molécules, quelles sont les conclusions que l'on peut tirer concernant la relation entre λ_{max} et la structure de la molécule qui absorbe ?

Éthylène (170) ; Buta-1,3-diène (217) ; 2,3-Diméthylbuta-1,3-diène (226) ;

Cyclohexa-1,3-diène (256) et Hexa-1,3,5-triène (274).

2) Expliquez les variations suivantes dans le λ_{max} (en nm) des composés suivants :

$\text{CH}_3\text{-X}$, quand $\text{X}=\text{Cl}$ ($\lambda_{\text{max}} = 173$), $\text{X}=\text{Br}$ ($\lambda_{\text{max}} = 204$) et $\text{X}=\text{I}$ ($\lambda_{\text{max}} = 258$).

Exercice 04

1) Calculez le ϵ_{max} d'un composé dont l'absorption maximale (A) est de 1,2. La longueur de la cellule l est 1 cm, la concentration est 1,9 mg par 25 ml de solution et la masse molaire du composé est de 100 g/mol.

2) Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration 10^{-4} M , placée dans une cuve de 2 cm, avec $I_0 = 85,4$ et $I = 20,3$.

Exercice 05

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.

2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution.

Exercice 06

On veut déterminer la concentration de deux sels A et B dans un échantillon inconnu en solution aqueuse.

On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris séparément en solution aqueuse, ainsi que la solution échantillon à analyser.

Le trajet optique des cuves utilisées est de 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

	510 nm	575 nm
Composé A (C = 0,15M)	A = 0,714	A = 0,0097
Composé B (C = 0,06M)	A = 0,298	A = 0,757
Solution échantillon	A = 0,4	A = 0,577

- 1) Calculer les 4 coefficients d'absorption molaires $\epsilon_{A(510)}$, $\epsilon_{A(575)}$, $\epsilon_{B(510)}$, $\epsilon_{B(575)}$.
- 2) Calculer les concentrations molaires de A et de B dans la solution échantillon.

Exercice 07

On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 mol.L⁻¹. On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(\lambda)$ pour une solution de sulfate de cuivre.

La largeur de la cuve est de 1cm.

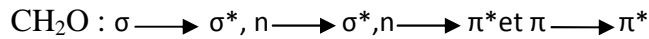
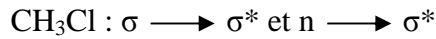
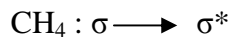
On obtient le tableau suivant :

C (mol.L ⁻¹)	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010	0,0050
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

- 1) Faire un schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
- 2) Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde ?
- 3) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- 4) Déterminer le coefficient d'absorbance molaire dans ces conditions.
- 5) Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance est A = 0,200.

Corrigé des exercices**Exercice 01 :**

Les transitions sont :

**Exercice 02 :**

1) $\lambda = 280 \text{ nm} : n \longrightarrow \pi^*$

$\lambda = 190 \text{ nm} : \pi \longrightarrow \pi^*$

2) La transition la plus intense est $\pi \longrightarrow \pi^*$

Exercice 03 :

1) On peut conclure que λ augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée et avec l'augmentation de la conjugaison.

Un composé cyclique absorbe à λ supérieur à celui de son homologue aliphatique.

2) Il s'agit de la transition $n \longrightarrow \pi^*$. Plus l'électronégativité diminue, plus la transition est facile et λ augmente.

Exercice 04 :

1) On applique la loi de Beer Lambert, $\varepsilon = 1578,94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) $\varepsilon = 3119,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Exercice 05 :

1) $\varepsilon = 2351,7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) $A = 0,601$ et $T = 0,25$.

Exercice 06 :

1) On applique la loi de Beer Lambert :

Sel A	510 nm	575 nm
$\varepsilon (\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1})$	4,76	0,064

Sel B	510 nm	575 nm
ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)	4,96	12,61

2) On appliqué la d'additivité des absorbances :

$$C_A = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{M.}$$

$$C_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{M.}$$

Exercice 07 :

- 1) Voir cours.
- 2) On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.
- 3) On trace la courbe $A = f(C)$, on obtient une droite qui passe par l'origine, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.
- 3) A partir de la courbe, on trouve $\epsilon = 3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 4) A partir de la courbe, on trouve pour $A = 0,2$, $C = 0,067 \text{ M}$.