

Partie I

I. Principe de l'UV-Visible

Ce principe est basé sur l'absorption par la molécule de l'énergie (hc/λ) d'une radiation électromagnétique du domaine UV-Visible nécessaire (ΔE) à l'excitation des électrons de valence de la molécule ce qui provoque leur **transiton** d'un niveau électronique fondamental (E_f) à un niveau excité (E_e) conformément à la **relation de Bohr**.

NIVEAU D'ENERGIE DE L'ETAT EXCITE DE LA MOLECULE :

E_e -----

DIFFERENCE D'ENERGIE ENTRE LES DEUX NIVEAUX :

$\Delta E = E_e - E_f$

NIVEAU D'ENERGIE DE L'ETAT FONDAMENTAL DE LA MOLECULE : E_f -----

RELATION DE BOHR

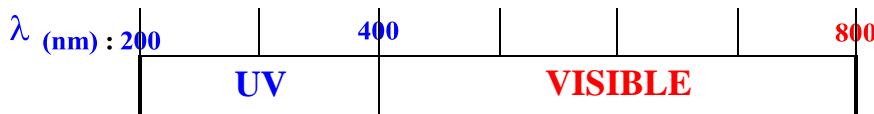
$$\Delta E = h \times c / \lambda$$

avec : h = constante de Planck

c = vitesse de la lumière dans le vide

λ_{nm} = longueur d'onde de la radiation

L'énergie des radiations UV-Visibles qui permettent ces transitions électro-niques sont situées entre : 145 et 585 KJ/mole soit 35 et 140 Kcal/mole



E (KJ/mole) : 585

292

145

E (Kcal/mole) : (140)

(70)

(35)

II. Allure et caractéristiques du spectre UV-Visible.

La bande d'absorption UV-Visible, liée à une excitation électronique d'une molécule, a l'allure d'une courbe en cloche décrite par la relation :

$$D = f(\lambda)$$

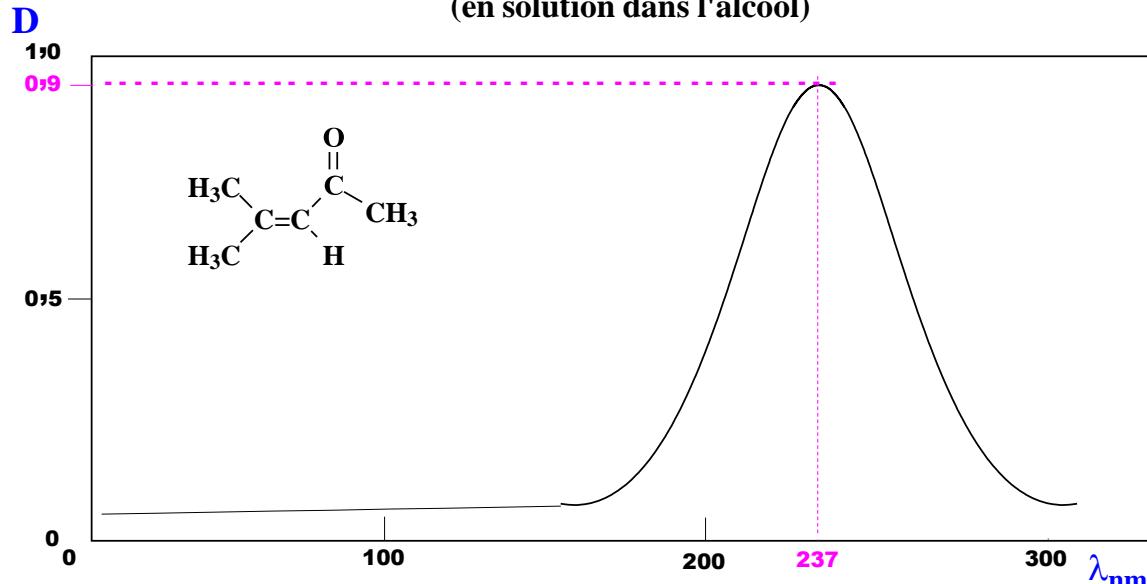
où :

D (en ordonnée sur le spectre) est appelée la **Densité optique** ou **Absorbance**

λ (en abscisse sur le spectre) est la **longueur d'onde de la radiation absorbée**

EXEMPLE : SPECTRE UV-VISIBLE DE L'OXYDE DE MESITYLE

(en solution dans l'alcool)



On observe ici une bande d'absorption UV-VISIBLE à :

$\lambda_{max} = 237 \text{ nm}$ pour une densité optique $D = 0,9$

III. Définition et expression de la densité optique (D).

- *Définition :*

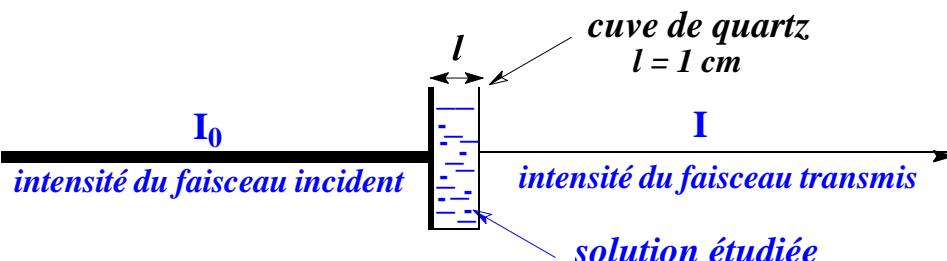
On définit la densité optique ou absorbance (D) comme le logarithme décimal du rapport des intensités (I_0/I) des faisceaux UV-VIS incident et transmis respectivement.

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

où :

- I_0 est l'intensité du faisceau incident de la radiation électromagnétique
- I est l'intensité du faisceau transmis de la radiation électromagnétique après que celle-ci ait traversé une épaisseur d'1 cm de la solution étudiée (cf schéma)

avec $I_0 > I$



REMARQUE : on peut également utiliser la transmittance qui correspond à :

Transmittance (T) :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Les lois qui régissent l'absorption d'un faisceau lumineux et qui définissent la densité optique sont les lois de Lambert (corps pur) et de Beer (solution)

* Absorption d'un faisceaux lumineux par un corps pur : **loi de LAMBERT**
définition

L'absorption ou variation d'intensité d'un faisceau lumineux qui traverse un corps pur est proportionnelle à l'épaisseur de substance traversée.

ce qui écrit : (1)

$$D = k \times l$$

où : - **k** est le coefficient d'absorption pour un λ_{\max} donné.
- **l** est l'épaisseur de substance pure traversée par le faisceau.

* Absorption d'un faisceaux lumineux par une solution diluée : **loi de BEER**
définition

Le coefficient d'absorption k d'une substance diluée est proportionnel à la concentration molaire de cette substance.

ce qui écrit : (2)

$$k = \varepsilon \times c$$

où : - **k** est le coefficient d'absorption pour un λ_{\max} donné.
- **ε** est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- **c** est la concentration molaire de la substance (mole.l^{-1}).

ce qui conduit pour **D** en combinant les équations (1) et (2) :

Loi de Beer-Lambert : expression de la **densité optique** relative à l'absorption d'un faisceau lumineux par une substance en solution diluée

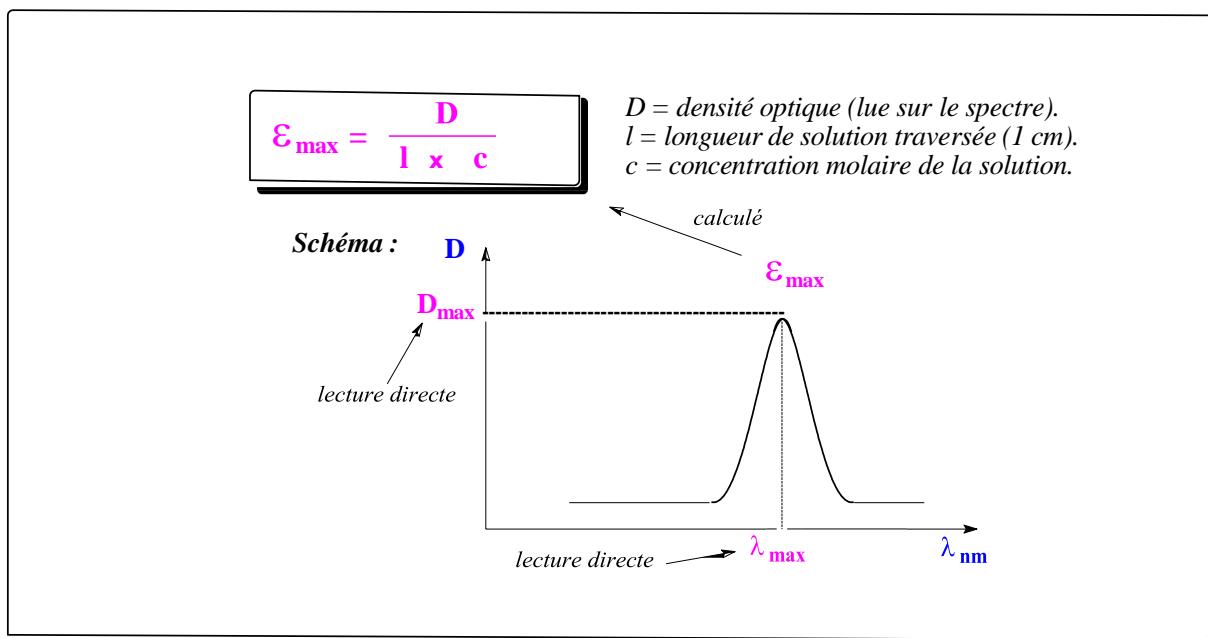
(3)

$$D = \varepsilon \times l \times c$$

où : - **D** est la **densité optique** ou **absorbance** pour une λ donnée.
- **ε** est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- **l** est l'épaisseur de la solution traversée par le faisceau (1cm).
- **c** est la concentration molaire de la substance (mole.l^{-1}).

CARACTERISATION D'UNE BANDE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Comme l'illustre le schéma présenté ci-dessous :



Une bande d'absorption UV-Vis. est caractérisée par deux données :

- le λ_{\max} (lu sur l'axe des abscisses) lié à l'énergie de la radiation absorbée ($\Delta E = hc/\lambda$) et qui donne la position du maximum de la bande d'absorption sur le spectre
- et l' ε_{\max} (lu sur l'axe des ordonnées) qui est le coefficient d'extinction molaire de la solution et qui est, contrairement à la densité optique **D** (lue sur le spectre), indépendant de la concentration de la solution

ε_{\max} (ou son log) est calculé par la loi de **Beer-Lambert** :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{D}{l \times c}$$

D = densité optique (lue sur le spectre).
l = longueur de solution traversée (1 cm).
c = concentration molaire de la solution.

IV. Excitations électroniques et orbitales moléculaires.

Comme le rappelle le schéma ci-dessous :

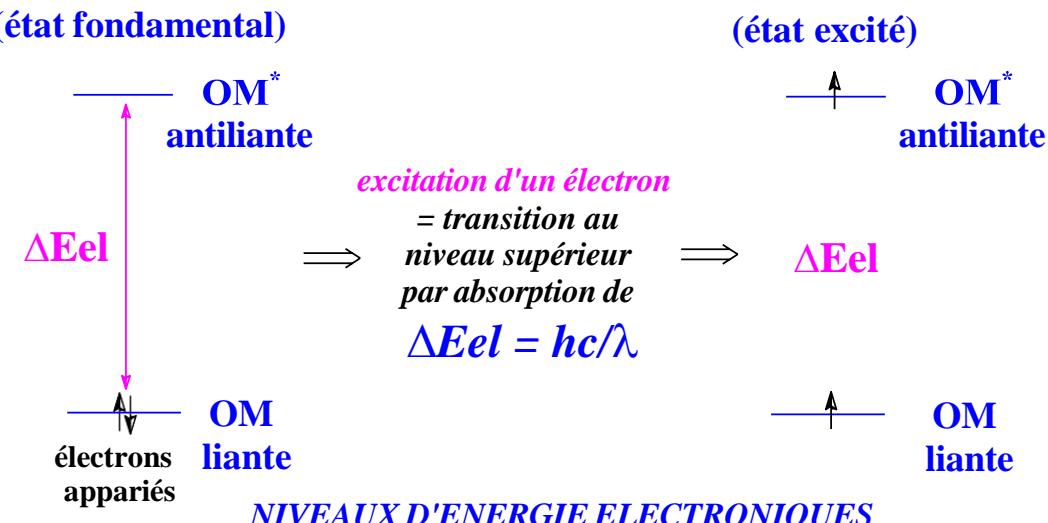
- à l'état fondamental

les électrons d'une molécule se trouvent dans des **orbitales moléculaires liantes** (σ ou π : électrons de liaisons) ou **non liante** (n : doublets libres)

- à l'état excité

après absorption UV, conformément à la relation de Bohr : $\Delta E = hc/\lambda$, l'électron excité transite dans des **orbitales liantes** (σ^* ou π^*) ce qui donne une bande d'absorption (à λ_{max}) sur le spectre UV-Visible correspondant

SCHEMA D'EXCITATION ELECTRONIQUE PAR IRRADIATION UV-VISIBLE



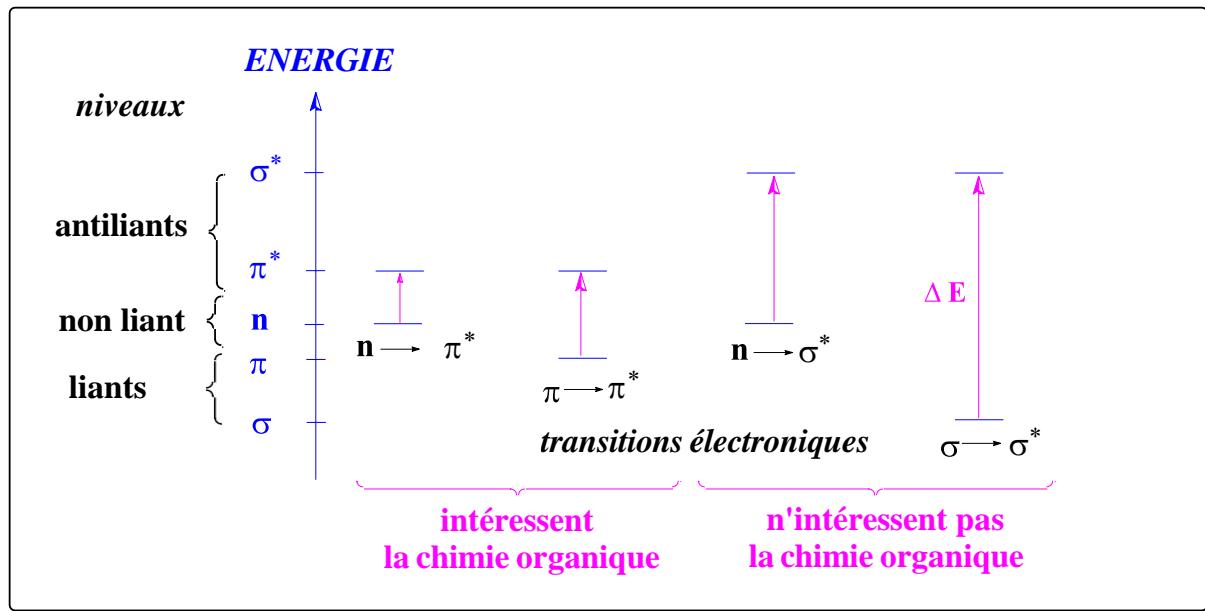
REMARQUE :

La valeur de λ_{max} (= position de la bande sur le spectre) diffère selon la nature des électrons excités (et de leur environnement : cf plus loin)

V. Divers types de transitions électroniques.

- On observe quatre types de transitions électroniques fondamentales

SCHEMA DES DIVERS TYPES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES



- Comme le résume le tableau ci-dessous, ces différentes transitions électroniques nécessitent des énergies (et donc des λ_{\max}) différentes
- Selon leur nature on les rencontre dans des composés saturés, insaturés et / ou fonctionnalisés.

Tableau récapitulatif des divers types de transitions électroniques

transitions électroniques	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
longueur d'onde de la radiation d'excitation	$\lambda < 160 \text{ nm}$	$\lambda = 180 \text{ nm}$	$\lambda = 180-220 \text{ nm}$	$\lambda = 280 \text{ nm}$
exemples de composés	ALCANES $\text{C} \equiv \text{C}$ $e^- \sigma$	ALCOOLS $\text{O} \equiv \text{H}$ $e^- n$	ALCENES $\text{C} \equiv \text{C}$ $e^- \pi$	CETONES $\text{C} \equiv \text{O}$ $e^- n$
énergie décroissante de la radiation UV-Vis.				

PARTIE 2

I. Applications de la spectroscopie UV-Visible à la détermination des structures moléculaires en chimie organique.

i - définitions de termes spectroscopiques

○ (1) - CHROMOPHORE

Un **chromophore** est un groupement qui dans une molécule est responsable de l'absorption d'une radiation électromagnétique

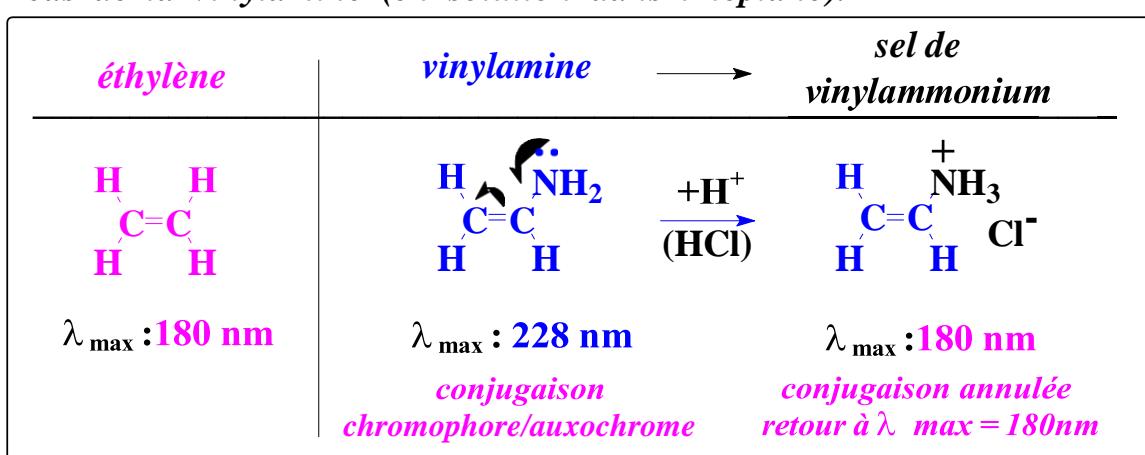
EXEMPLES DE CHROMOPHORES (TABLES)

chromophore	transition	absorption (nm)	exemple	transition	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	Hex-3-ène	$\pi \rightarrow \pi^*$	185	7940
C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	propanone	$\pi \rightarrow \pi^*$	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 280		$n \rightarrow \pi^*$	273	14
NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220	nitrométhane	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	10^4
	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 280		$n \rightarrow \pi^*$	278	10

○ (2) - AUXOCHROME

Un **auxochrome** est un groupement qui par lui même est transparent (ici en UV-Visible) mais qui modifie l'absorption d'un chromophore

Illustration : absorption UV-Visible modifiée par un auxochrome : cas de la vinylamine (en solution dans l'heptane).



○ (3) - Effets bathochrome, hypsochrome; hyperchrome, hypochrome.

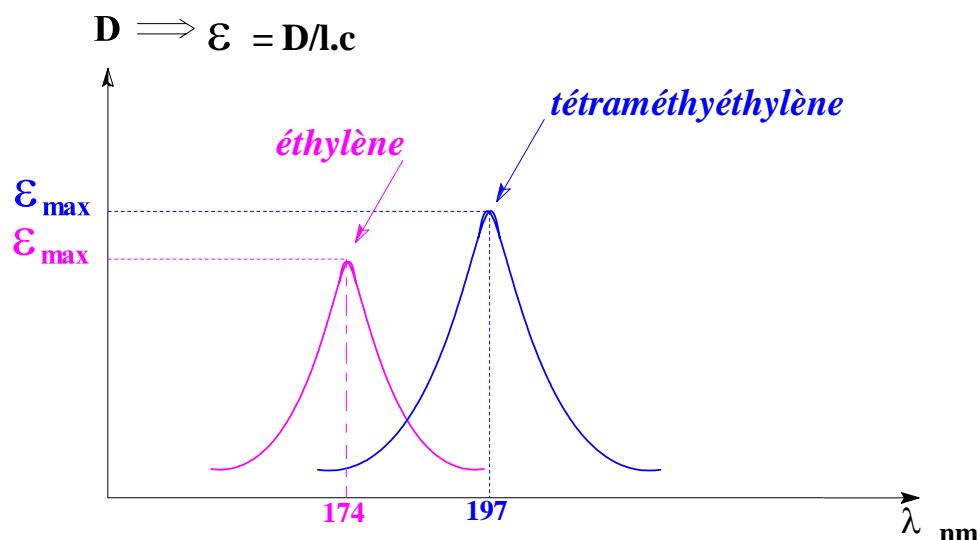
L'effet bathochrome est un déplacement du maximum d'absorption (λ_{max}) vers les plus grandes valeurs (déplacement vers le rouge).

L'effet hypsochrome est un déplacement du maximum d'absorption (λ_{max}) vers les plus petites valeurs (déplacement vers le violet).

L'effet hyperchrome est 1 augmentation du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{max}).

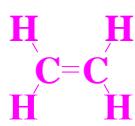
L'effet hypochrome est une diminution du coefficient d'extinction molaire (ϵ_{max}).

Exemples : transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore C=C dans l'éthylène et le tétraméthyéthylène (= influence de l'environnement du chromophore).

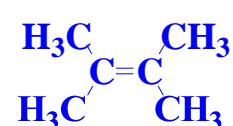


Récapitulatif

éthylène



tétraméthyéthylène



$\lambda_{\text{max}} : 174 \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{effet bathochrome} \longrightarrow \\ \text{effet hypsochrome} \longleftarrow \end{array} \right\} 197$

$\epsilon_{\text{max}} : 5500 \quad \left\{ \begin{array}{c} \text{effet hyperchrome} \longrightarrow \\ \text{effet hypochrome} \longleftarrow \end{array} \right\} 10\,500$

ii. 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 (mol/L) ; ϵ : coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) , et l'absorbance A est aussi appelée densité optique (D.O)

1. Additivité de l'absorbance

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

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\epsilon_{\lambda,i}, \ell, C_i).$$

➤ Exemple d'application

Soit une solution contenant un mélange de Ni (II) et de Co (II), on cherche à déterminer leurs concentrations respectives C_{Ni} et C_{Co} en appliquant la loi de Beer-Lambert.

Pour cela, on mesure l'absorbance de la solution à deux longueurs d'onde différentes $\lambda_a = 393 \text{ nm}$ et $\lambda_b = 510 \text{ nm}$ qui correspondent respectivement aux absorbances maximales des deux entités en solution prises chacune à part. On établit alors les équations suivantes :

$$A_a = \epsilon_{a,Ni} \cdot C_{\text{Ni}} + \epsilon_{a,Co} \cdot C_{\text{Co}} \quad (\lambda_a; \ell = 1).$$
$$A_b = \epsilon_{b,Ni} \cdot C_{\text{Ni}} + \epsilon_{b,Co} \cdot C_{\text{Co}} \quad (\lambda_b; \ell = 1).$$

Connaissant A et ϵ dans chaque cas, on peut déterminer les concentrations relatives de chaque espèce par simple résolution de ce système d'équations.

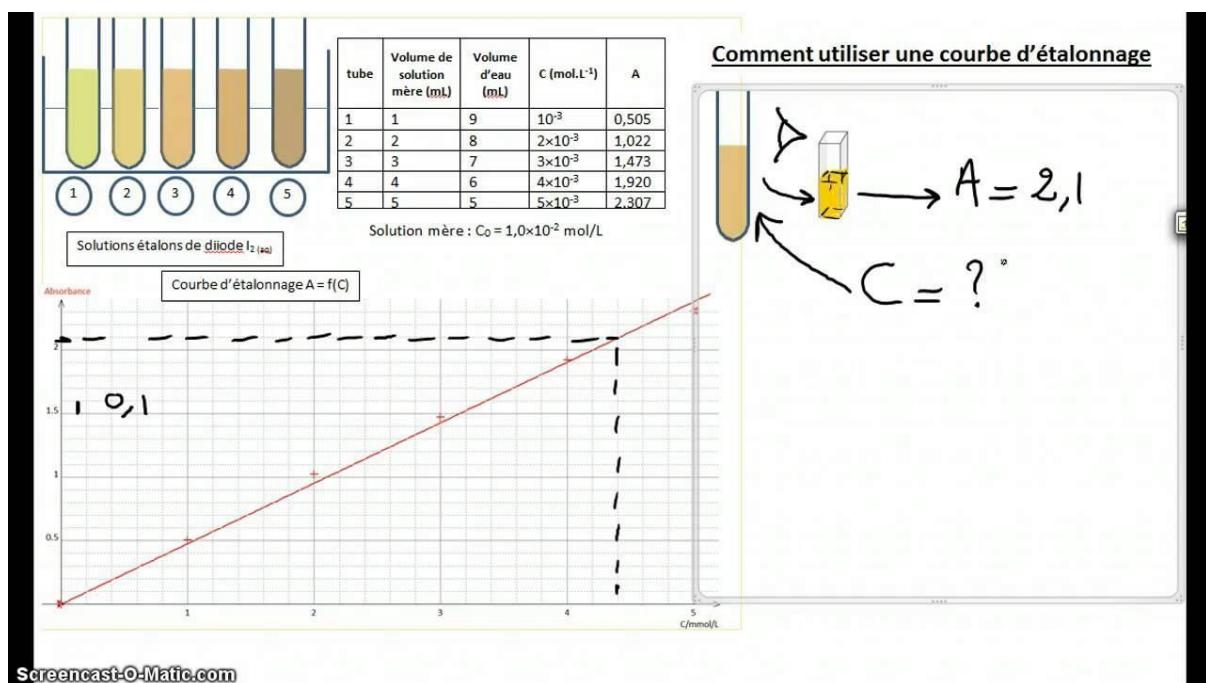
N. B. : Contrairement aux absorbances, les transmittances de plusieurs entités ne sont pas des grandeurs additives.

2. 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.

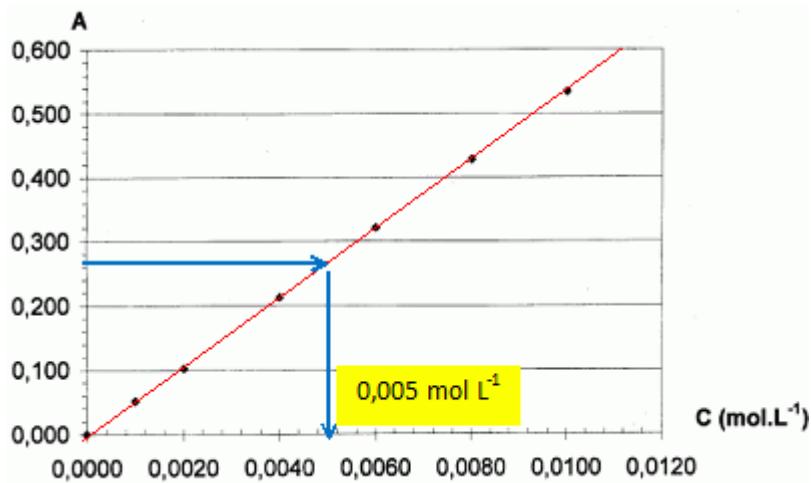
Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

- 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



(Cette mesure de A de ces solutions est effectuée 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.



Partie 3

I. Appareillage et fonctionnement

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé en lycée est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :

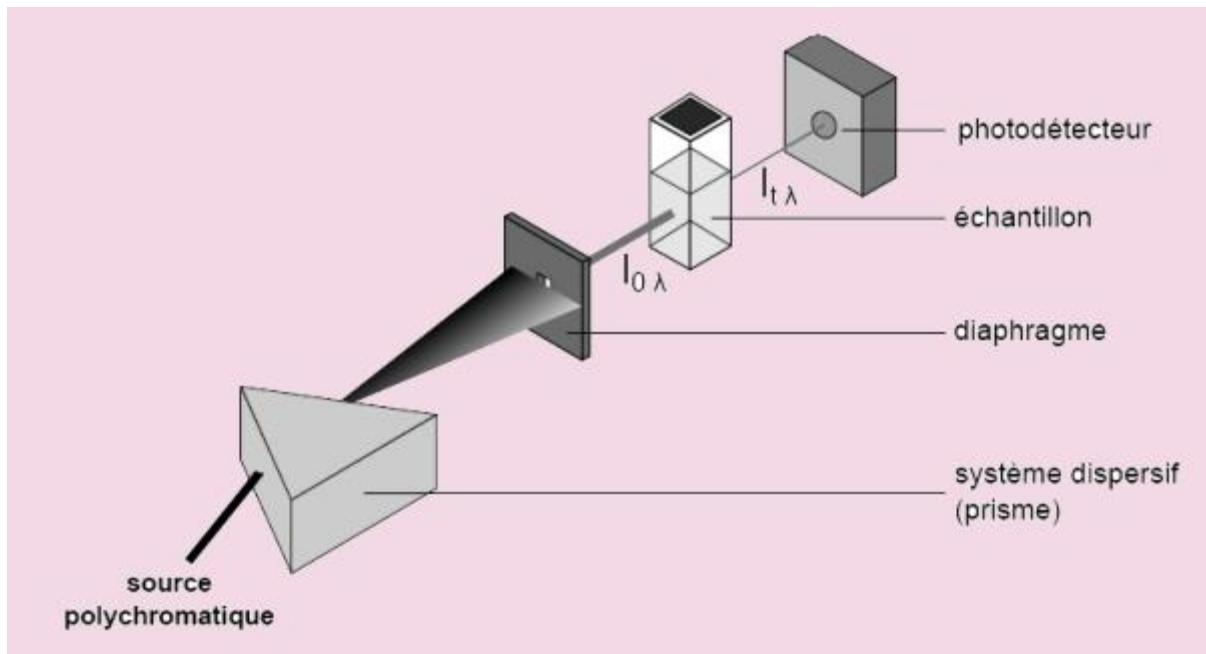


Figure 1 - Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

Une **source polychromatique** (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système **diaphragme-échantillon-photodétecteur**, la **solution contenue dans la cuve** sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique.

Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, **notée $I_{t,\lambda}$** .

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi.

Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV). Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant. Les échantillons doivent être transparents afin d'éviter tout phénomène de diffusion : ne pourront être analysées que les solutions limpides dans des cuves propres.

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité **$I_{t,\lambda}$** , obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : **l'absorbance A et la transmittance T**.

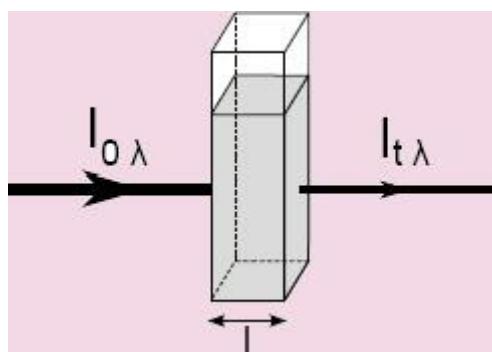


Figure 2 - Schéma illustrant la notion de transmittance

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par :

$$A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T. C'est une grandeur positive.$$

II. UV-Visible et couleurs (CYCLE CHROMATIQUE)

La présence de liaisons multiples et de doublets non liants permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible. **De plus, la conjugaison du système π conduit à un resserrement des niveaux π et π^* et par conséquent une augmentation du λ_{\max} . Il s'agit de l'effet bathochrome.**

Si les alcènes absorbent de façon caractéristique dans l'UV, les polyènes voient leur

λ_{\max} augmenter avec le nombre de liaisons π conjuguées pour finir par atteindre le domaine du visible pour les grandes molécules conjuguées. Ainsi, le β -carotène, contenant 11 liaisons $C=C$ conjuguées, a son maximum d'absorption vers 450 nm.

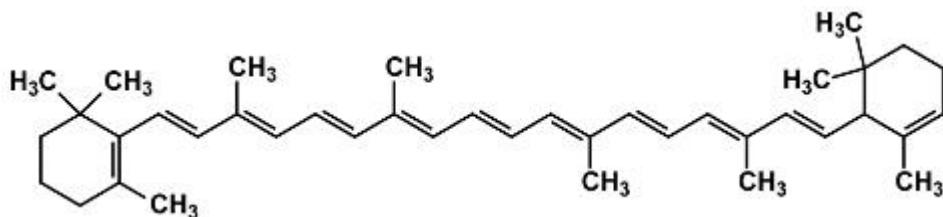


Figure 3 - Structure du béta-carotène

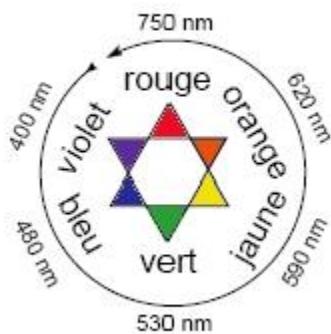


Figure 4 - Cercle chromatique

Une solution de **β -carotène absorbant dans le bleu**, elle ne laisse passer que les radiations peu absorbées et **apparaît alors de sa couleur complémentaire, l'orange**.

Le cercle chromatique permet de la retrouver facilement.

Dans le cas des complexes des métaux de transitions, les transitions électroniques sont réalisées entre orbitales d, dont la dégénérescence a été levée par les ligands. Il s'agit alors de transitions d-d, en général peu intenses et qui conduisent souvent à des absorptions dans le visible. C'est le cas par exemple des complexes hexaaqua des métaux : $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (bleu), $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (vert)...

Conclusion

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert).

Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie (après construction d'une droite d'étalonnage et report d'une mesure