

[Date]

CHM 211 S1 Partie 2

Éléments de la spectroscopie

Chapitre 3 : Introduction à la Spectroscopie UV-Visible

PC

**Pr TIH A. /Pr ZONDEGOUMBA E /
Dr NONO NONO EC**

Table des matières

Chapitre 3: SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	2
1) Objectif.....	2
2) Historique	2
3) Rappel	2
4) Etude de la spectroscopie UV-visible	2
a) Définition	2
b) Principe.....	3
c) Constitution d'un spectrophotomètre électrochimique	4
d) Spectre UV-Visible	4
Expérience	5
e) Interprétation et identification d'une espèce chimique sur un spectre UV-Visible...	6
4) Que peut-on faire avec ces spectres UV-visibles ?	7
a) Activité : exploitation d'un spectre UV ?.....	8
5) Types d'orbitales moléculaires et transitions.....	9
6) Quelques définitions	11
7) Quelques exercices d'application	12

Chapitre 3 : SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

1) Objectif

- Déterminer la longueur d'onde au maximum d'absorption pour des substances organiques ou inorganiques
- Pouvoir déterminer ou justifier la couleur d'une substance en solution
- Déterminer les groupes chromophores
- Déterminer les types de transitions électroniques des Orbitales moléculaires

2) Historique

En 1802, William Hyde Wollaston est le premier Physicien et chimiste Britannique à **repérer des raies sombres dans le spectre du soleil**. Mais ce n'est qu'en 1914, 12 années plus tard que l'opticien lunetier et physicien Allemand Joseph Von Joseph Fraunhofer commencent à **étudier en détail ces raies**.

En 1850, les physiciens Allemand Gustave Kirchhoff et Robert Bunsen **découvrent que chaque élément donne naissance à une unique série de raies d'absorption** ; Ils calculent la longueur d'onde (λ) de plusieurs milliers de ces raies dans le spectre du soleil et observent qu'elles coïncident avec celles des éléments chimiques : Ils en déduisent tout simplement que **le soleil est majoritairement constitué d'Hydrogène (H) et d'Hélium (He), mais aussi du Cadmium (Ca), du Fer (Fe), du Cuivre (Cu) du Zinc (Zn)**. C'est de ces deux physiciens que né la spectroscopie.

Le principe de la spectroscopie est maintenant décliné en une multitude de techniques expérimentales spécialisées, qui trouve ses applications dans nombreux domaines de la physique. Notamment en Astronomie, en Acoustique, en Chimie, ou encore en Biophysique.

On analyse en spectroscopie en plus de la lumière visible, le rayonnement électromagnétique dans l'Infrarouge (IR), l'Ultraviolet (UV), les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques, ou même les signaux électriques.

La spectroscopie est d'une grande importance en analyse chimique et en Astrophysique, car elle permet de déterminer la composition chimique d'une substance inconnue, la composition d'un objet stellaire (astrale), sa température, mais aussi sa vitesse et sa distance à la terre.

3) Rappel

La matière interagit avec les ondes électromagnétiques

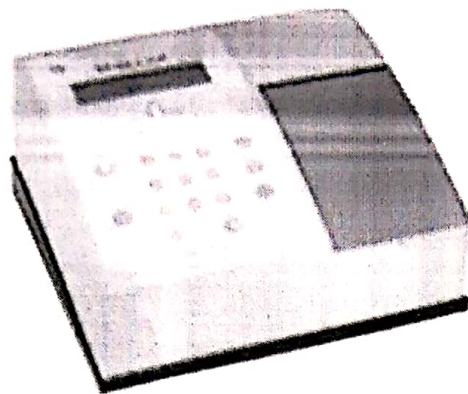
La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière

L'étude de l'intensité du rayonnement de l'intensité (absorbée ou réémis) en fonction des longueurs d'onde s'appelle l'analyse spectrale et elle permet de déterminer la nature de la concentration de l'espèce chimique présente dans un échantillon de matière.

4) Etude de la spectroscopie UV-visible

a) Définition

La spectroscopie d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet est une technique qui permet d'identifier une espèce chimique à l'aide d'un spectrophotomètre, si un spectre de référence est connu.

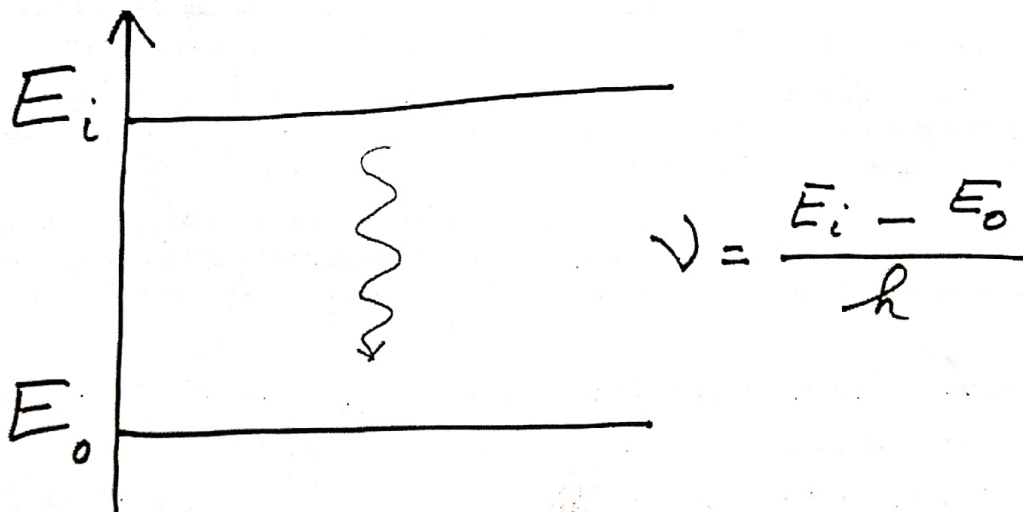


Spectrophotomètre UV-Visible

b) Principe

Dans la spectroscopie UV-Visible, on envoie une onde électromagnétique avec un rayonnement assez énergétique de **longueur d'onde λ** (entre 200-300 et 800 nm) sur une molécule en solution homogène et on va observer quelle radiation énergétique cette molécule va absorber.

Cette énergie absorbée par la molécule va permettre de faire passer un électron d'une liaison chimique d'un niveau électronique d'énergie E_0 à un autre niveau électronique d'énergie supérieure E_i



Le photon issu de la désexcitation du niveau d'énergie E_i vers le niveau fondamental E_0 aura pour **fréquence $\nu = E_i - E_0 / h = \Delta E / h$** .

En fonction de la différence d'énergie entre les niveaux, les photons seront émis à différentes **longueurs d'onde $\lambda = c / \nu$** .

On peut donc avoir relation une énergie que l'on apporte avec un photon et la longueur d'onde correspondant à ce photon **$\Delta E = hc / \lambda$**

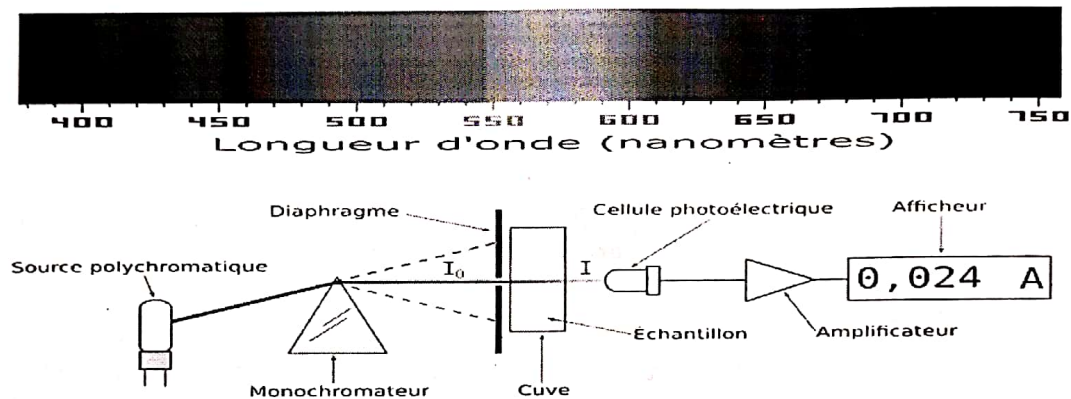
E et λ sont inversement proportionnels

Plus la longueur d'onde est faible, plus l'énergie va être importante

Une quantité spécifique d'énergie va correspondre à une longueur d'onde particulière et caractéristique : c'est pour cela que l'on observe tout une gamme d'onde d'absorption qui correspond aux énergies vibrationnelles et rotationnelles autour d'une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max}$.

c) Constitution d'un spectrophotomètre électrochimique et principe

Constitution



Un spectrophotomètre est constitué

- d'une source de lumière blanche
- d'un monochromateur permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise
- d'un emplacement pour placer une cuve contenant la solution étudiée
- d'un capteur d'intensité et
- d'un écran permettant d'afficher la valeur d'absorbance et la valeur de la longueur d'onde sélectionnée

Principe :

Au traitement, la comparaison de deux faisceaux d'intensités respectives I et I_0 permet de calculer l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde λ .

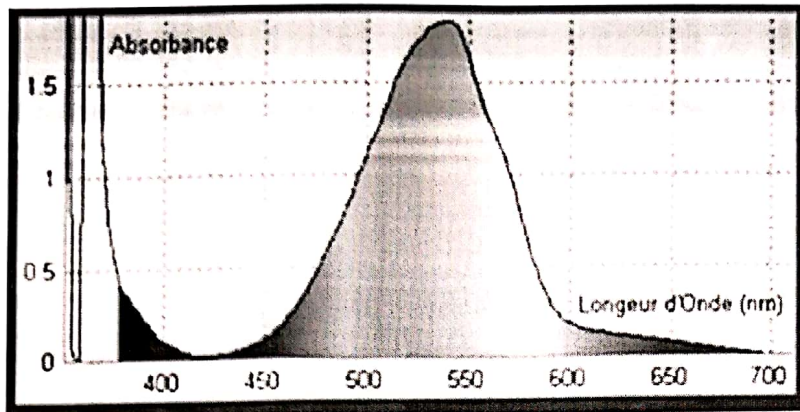
Le spectrophotomètre tracera la courbe montrant comment l'échantillon absorbe les différentes longueurs d'onde (l'absorbance en fonction de la longueur d'onde).

La courbe $A=f(\lambda)$, est le spectre de l'échantillon

d) Spectre UV-Visible

Un spectre UV-visible représente l'absorbance A (en ordonnée) en fonction de la longueur d'onde (en abscisse), entre 200 et 800nm.

Exemple de spectre UV



L'absorbance est définie par la relation $A = -\log(I/I_0)$

log désigne le logarithme décimal

I_0 représente l'intensité lumineuse transmise par le blanc (référence qui est une cuve remplie du même solvant que l'échantillon). Il correspond à l'absorption du solvant et des parois de la cuve, et I représente l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

Si la solution n'absorbe pas, $I = I_0$ alors, $A=0$

Si la solution absorbe à 90% de l'intensité incidente, $I = I_0/10$ alors $A=1$

Enfin, une solution pour laquelle l'absorbance est égale à 2 absorbe 99% de l'intensité

L'absorbance est comprise entre 0 et l'infini, mais, le spectrophotomètre la mesure de 0 à 3.

Expérience

Avant toute mesure, on réalise le blanc, on règle le calibrage de l'appareil sur 0.

Expérience 1

Dans cette expérience, on montre que l'absorbance augmente avec la concentration

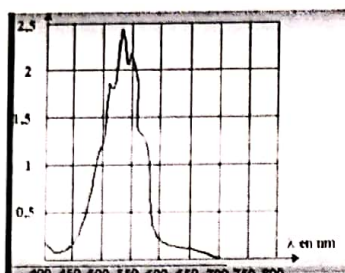
On Utilise une solution de KMnO_4 , on constate que l'absorbance passe de 0.081 à 0,0164 pour une solution fortement concentrée

Expérience 2

Ici, on va montrer que pour une même concentration, l'absorbance va dépendre de la longueur d'onde.

On utilise à nouveau une solution de KMnO_4 , on constate que quand la longueur d'onde passe de 535 nm à 525 nm, l'absorbance de la solution diminue

On peut ainsi tracer la **courbe $A = f(\lambda)$** qui représente l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe est appelée le **Spectre de l'échantillon**



e) Interprétation et identification d'une espèce chimique sur un spectre UV-Visible

On constate sur cette courbe que l'absorbance maximale d'une solution de KMnO_4 est à 525 nm ; ce qui est en accord avec nos observations précédentes.

Certains appareils possèdent un séparateur de faisceaux. En sortie du faisceau, un faisceau traverse la cuve contenant du solvant, généralement de l'eau distillée et un second faisceau traverse la solution à analyser (solvant + espèce dissoute). On accède ainsi directement à l'absorbance de la solution.

L'identification de l'espèce chimique requiert de déterminer le coefficient d'absorption molaire ϵ (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pour chaque longueur d'onde où le spectre présente un maximum. Cette détermination est possible grâce à la

Loi de Beer-Lambert : $\epsilon = A/lc$ ou $A_\lambda = \epsilon_\lambda lc$ où

A est l'absorbance à une longueur d'onde donnée, sans unité

l la longueur de la solution traversée (en cm) et

c la concentration molaire de l'espèce chimique étudiée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

ϵ est la mesure de l'intensité d'absorption de la lumière par l'échantillon

$\epsilon > 500$ transmission permise selon les règles de sélection

$\epsilon < 500$ transmission interdite partiellement

Cette loi donne la relation entre l'absorbance d'une espèce chimique pour une longueur d'onde donnée et sa concentration

Cette relation n'est vraie que dans certaines conditions :

Il faut que

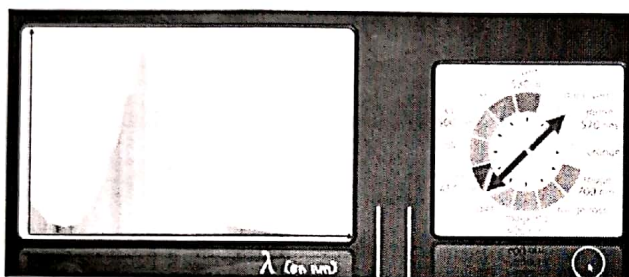
- la lumière soit monochromatique
- la concentration ne soit pas trop faible
- la solution soit homogène, pas de précipité, ni de formation de gaz
- le soluté ne donne pas lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente et
- que le soluté ne donne pas d'association avec le solvant

4) Que peut-on faire aussi avec ces spectres UV-visibles ?

- On peut observer la couleur d'une solution ou la prévoir

Une solution est colorée lorsque son spectre présente une absorption non nulle dans le domaine du visible.

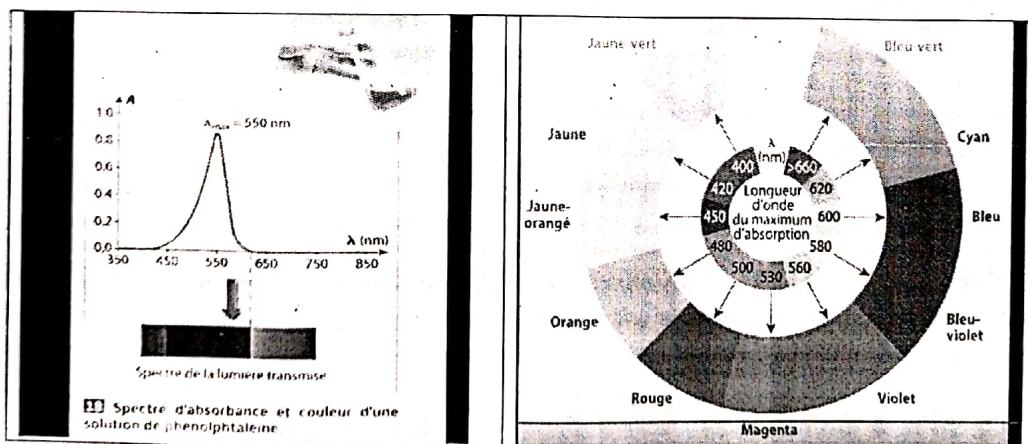
La couleur de la solution est la couleur complémentaire du spectre de radiation absorbée.



Observons : cette solution absorbe dans le vert jaune. Donc, on fait la couleur complémentaire du vert jaune : C'est le bleu violet. Donc, on va voir cette solution de cette couleur-là.

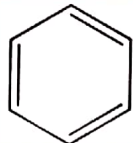
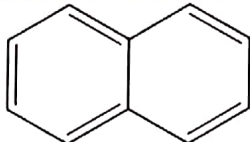
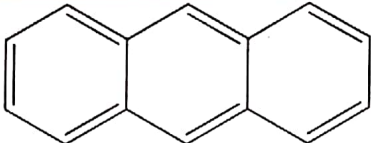
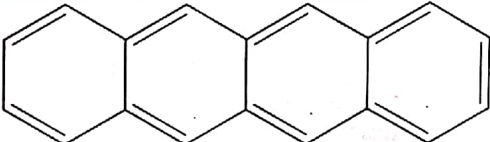
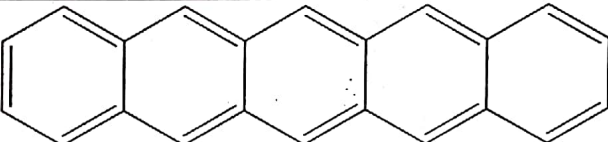
Autre exemple

La solution de phénolphtaléine possède un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 550\text{nm}$ donc dans le Vert. C'est pour cela que la solution de phénolphtaléine a une couleur proche du Magenta.



La plupart des substances organiques colorées comporte un très grand nombre de liaisons conjuguées successives

Substance	Structure	λ (nm)	Couleur

Benzène		254	Incolore
Naphtalène		314	Incolore
Anthracène		380	Jaune
Naphthacène Ou Tétracène		480	Orange
Pentacène		580	Violet

Plus les liaisons conjuguées sont grandes, plus le λ_{max} sera grand

Enfin, la présence de certains atomes ou groupes d'atomes comme les groupes OH, NH₂, NO₂ et certains halogènes est susceptible de modifier le domaine de radiation absorbé par une espèce ; Ce sont des groupes **Oxochromes**.

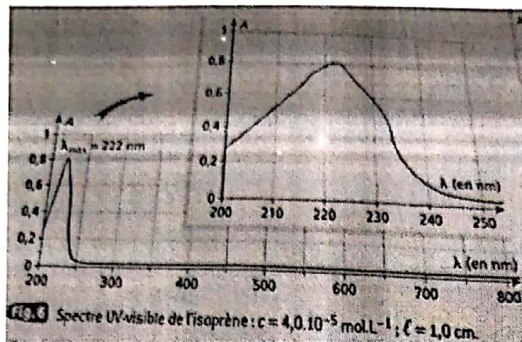
a) Activité : exploitation d'un spectre UV ?

NB

- 1) Décrire un spectre c'est indiquer la ou les longueur(s) d'onde pour la (ou les) valeur(s) maximale(s) de A et donner le coefficient d'absorption molaire ϵ correspondant. Ce dernier se déduit de la loi de Beer-Lambert.
- 2) Les absorbances dans l'UV ne contribuent pas à la couleur de l'espèce chimique. En revanche, une absorbance dans le visible explique que la solution est de la couleur complémentaire de celle correspondant à l'absorption
- 3) La dilution d'un échantillon conduit à une modification du spectre. Le spectre est plus tassé (plus faible absorbance), mais les caractéristiques du spectre ne changent pas

Exercice :

Soit le Spectre UV-visible de l'isoprène : $c = 4.10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $l = 1 \text{ cm}$



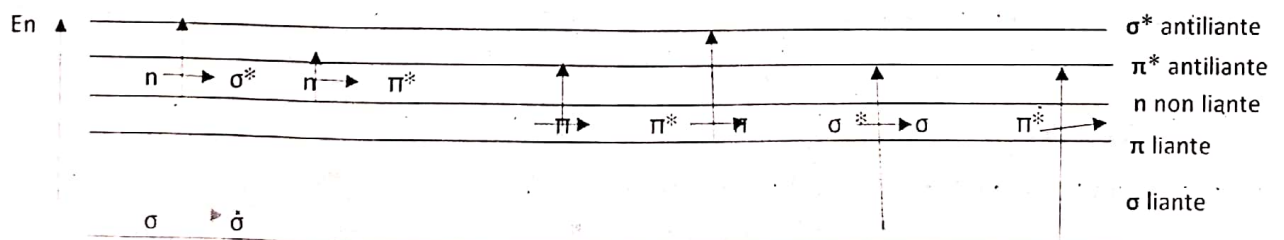
- Décrire le spectre de l'isoprène
- Déterminer si le maximum d'absorption λ_{max} est dans l'UV ou dans le visible. La molécule est-elle colorée ? quelle serait sa valeur de λ_{max} pour une solution de couleur verte ?
- Calculer les valeurs de l'absorbance aux longueurs d'onde 200, 220, 230 et 240 nm pour un échantillon deux fois plus dilué. Tracer alors l'allure du spectre de cet échantillon dilué.
- Les spectres d'autres échantillons sont décrits dans un tableau ci-dessous.
- Déterminer celui qui pourrait correspondre à de l'isoprène.

Échantillons		
C	B	A
$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 250 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 8,0 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 0,8 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 250 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 8,0 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon_{\text{max}} = 0,8 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Fig : Description du spectre UV-visible de trois échantillons

5) Types d'orbitales moléculaires et transitions

Les transitions des électrons impliquées dans les liaisons de la molécule et les doublets libres relèvent du domaine de l'UV-visible. Ces transitions se font des orbitales moléculaires liantes (formant des liaisons) aux orbitales moléculaires non liantes (doublets libres) aux orbitales moléculaires antiliantes. Chacun de ces types d'orbitales moléculaires ne peut loger que deux électrons au maximum. Les électrons n'occupent que les orbitales moléculaires antiliantes, que pour le temps que la molécule est exposée aux radiations UV.



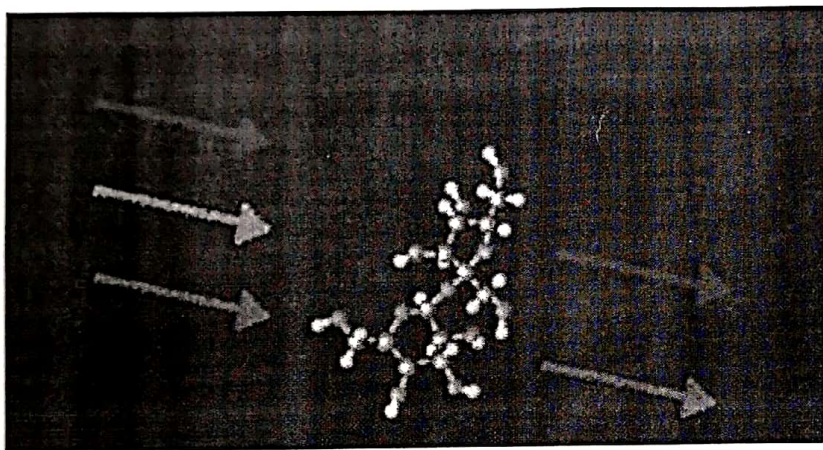
Un électron transite d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie plus élevé quand la molécule absorbe une énergie égale à la différence des énergies entre deux niveaux différents. Chaque transition absorbe à certaines longueurs d'onde plus que d'autres et on les désigne par les $\lambda_1 \text{max}$, $\lambda_2 \text{max}$,etc exprimées en nm. Elles caractérisent chaque transition et peuvent varier en fonction des différents types de liaisons adjacentes.

Un système d'électron capable d'absorber les rayonnements UV et subir une transition électronique est un chromophore

Dans les molécules à liaisons multiples isolés, chacun de ces chromophores a sa longueur d'onde d'absorption. Mais avec la conjugaison, la valeur de la longueur d'onde d'absorption devient grande.

Cas pratique

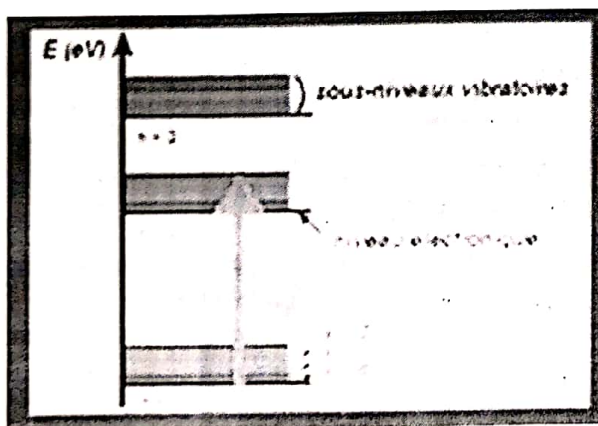
Eclairons la molécule de quelconque ou la butadiène avec la lumière UV-visible

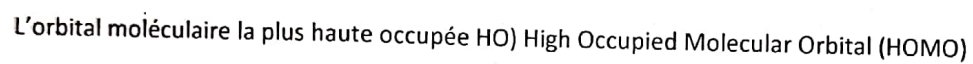


On va apporter de l'énergie sous forme de photon. On va faire passer un électron qui est au niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur.

On va obtenir l'état excité.

Intéressons-nous à la différence d'énergie entre ces deux niveaux





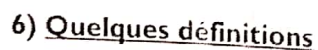
L'orbital moléculaire de plus basse énergie vide, vacante, inoccupée (BV)

Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) Transition $\pi \longrightarrow \pi^*$

Pour qu'un électron puisse passer d'un niveau d'énergie HOMO à un niveau d'énergie LUMO, il faut lui apporter une certaine quantité d'énergie : on a $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$

On doit absorber une certaine quantité d'énergie pour avoir cette transition

Cas de l'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$



L'Effet bathochrome (red schift) est une augmentation de la longueur d'onde

L'Effet hypsochrome (blue schift) est une diminution de la longueur d'onde

L'Effet hyperchrome est l'augmentation de l'intensité d'absorption

L'Effet hypochrome est la diminution de l'intensité d'absorption

7) Quelques exercices d'application

Exercice 1 : Savoir lire un spectre UV-visible

Choisir les propositions justes

- a. On lit l'absorbance en ordonnée et la longueur d'onde en abscisse
- b. Pour les radiations UV, $200\text{nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 400\text{nm}$
- c. Pour les radiations du visible, $400\text{nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 800\text{nm}$
- d. La loi de Beer-Lambert c'est $A = \epsilon lc$
- e. On lit la transmittance en ordonnée et le nombre d'onde en abscisse
- f. On peut utiliser un spectre UV pour déterminer une couleur
- g. On ne peut pas utiliser un spectre UV pour déterminer une couleur

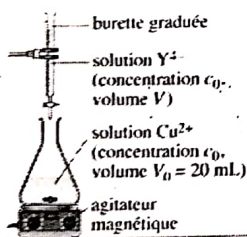
Exercice 2 : Application de la loi de Beer-lambert

Calculer la Concentration massique C_m d'une solution de Riboflavine (Vitamine B2) dont l'Absorbance (A) mesurée à $\lambda = 450 \text{ nm}$ est $A_{450} = 0,68$. On donne : largeur de la cuve : $d = 1 \text{ cm}$, Coefficient d'absorption molaire de la Riboflavine est $\epsilon_{450} = 8,8.103 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $M = 376 \text{ g/mol}$.

Exercice 3 : Suivi d'une réaction par photo spectrométrie

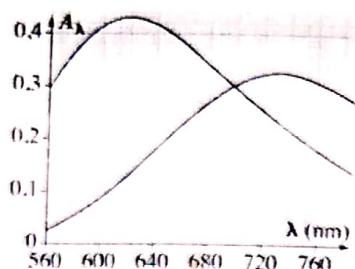
On s'intéresse à la réaction des ions cuivrique Cu^{2+} en solution aqueuse basique (de pH contrôlé) avec une espèce anionique appelée EDTA et symbolisée par la formule Y^{4-} .

L'équation de la réaction est la suivante : $\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CuY}^{2-}$.



On a représenté ci-dessous les spectres d'absorption d'une solution ($\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$) (courbe rose) et d'une solution ($\text{CuY}^{2-} (\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$) (courbe bleue).

Les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, placées dans des cuves de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$. Seules les espèces Cu^{2+} et CuY^{2-} sont colorées



1. Déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_m . Quelle est la couleur correspondante ?
 2. De quelle couleur apparaît la solution ?
 3. Déterminer la valeur de l'absorbance maximale $A_{\max}$. En déduire le coefficient d'absorption molaire de Cu^{2+} , noté ϵ_{Cu} , à la longueur d'onde λ_m .
 4. Quelle est la valeur de l'absorbance de la solution de CuY^{2-} à la longueur d'onde λ_m déterminée précédemment ?
 5. En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire de CuY^{2-} , noté ϵ_Y , à la longueur d'onde λ_m .
 6. On envisage d'ajouter progressivement une solution d'ions Y^{4-} à une solution d'ions Cu^{2+} . Le dispositif expérimental est représenté ci-contre.
- Dans l'erlenmeyer, comment évoluent les concentrations en ions Cu^{2+} et en ions CuY^{2-} , respectivement notées c_{Cu} et c_Y , lorsque l'on ajoute les ions Y^{4-} ?
7. Montrer que le volume V de la solution de Y^{4-} versé est égal à V_0 , et que la concentration c_Y est égale à $C_0/2$
 8. Que vaut alors la concentration c_{Cu} ?
 9. On prélève un échantillon de la solution de l'erlenmeyer et on la verse dans la cuve d'un spectrophotomètre de longueur l pour en mesurer l'absorbance A_{λ_m} à la longueur d'onde λ_m .
- Donner l'expression de l'absorbance A_{λ_m} en fonction de c_{Cu} et c_Y .
- Calculer cette absorbance pour un volume V de solution de Y^{4-} versés $V = 0$, puis pour $V = V_0$.