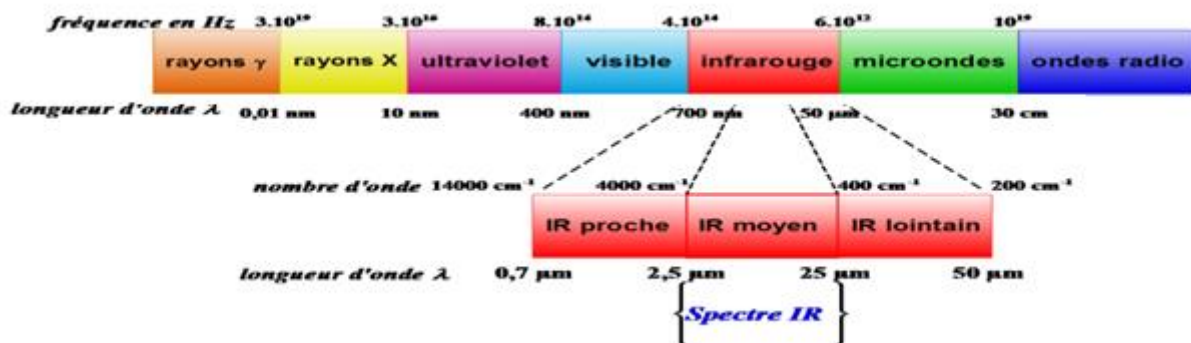


1-Domaine spectral

Le domaine spectral représente les ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, ou fréquence.



L'énergie dans une molécule est la somme de : énergie de rotation $E_{\text{Rot.}}$, énergie de vibration $E_{\text{Vib.}}$ et énergie électronique moléculaire $E_{\text{Elec.}}$:

$$E_{\text{Tot.}} = E_{\text{Rot.}} + E_{\text{Vib.}} + E_{\text{Elec.}}$$

L'énergie IR provoque une modification sur l'énergie de vibration et l'énergie de rotation, mais insuffisante pour provoquer des transitions électroniques.

Pour le domaine de l'ultraviolet et visible l'énergie absorbée provoque une modification de l'énergie de transition électronique.

*Energie de transition

Les états électroniques d'une molécule sont caractérisés par un ensemble de niveaux d'énergie des électrons entre le niveau fondamental (état stable) et les niveaux excités. Chaque transition est quantifiée en énergie

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

h : constante de Planck ($6.6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence (Hertz)

c la célérité de la lumière dans le vide ($2.9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ la longueur d'onde (m)

Chapitre 2 Spectroscopie UV-Visible

Les méthodes spectroscopiques sont des méthodes d'analyse utilisées pour l'identification des composés. Ces méthodes sont basées sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses à partir d'une source lumineuse.

1.Principe

L'énergie absorbée par la molécule produit des variations dans l'énergie électronique résultant des transitions d'électrons de valence. Ces transitions présentent le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée σ , π et n vers l'orbitale antiliante σ^* , π^* .

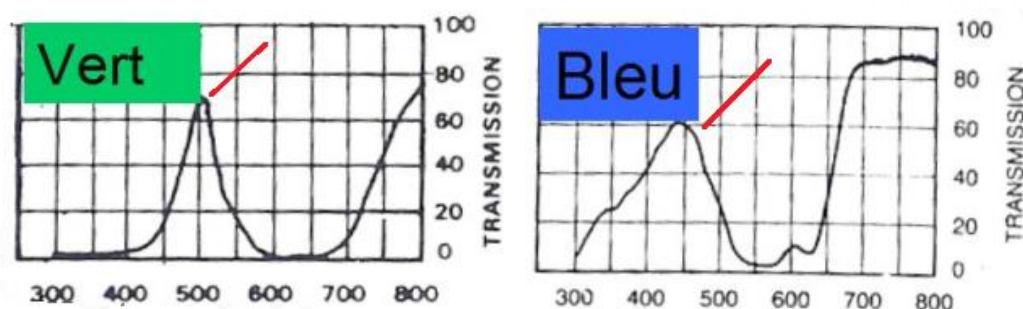
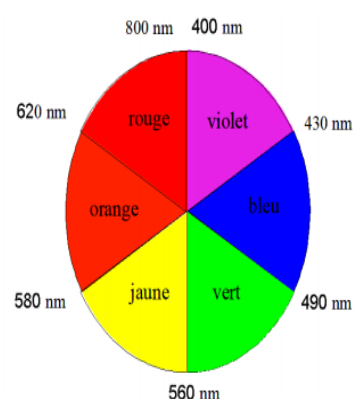
Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

-visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

-proche-UV : 400 nm - 200 nm

-UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge)



2.Loi de Beer Lambert

Si l'on suppose qu'un faisceau de lumière à une longueur d'onde donnée traverse un échantillon absorbant situé dans une cuvette d'épaisseur l , l'**absorbance** correspond au logarithme du rapport de l'**intensité du faisceau incident** (I_0) sur celle du **faisceau sortant** (I) de l'échantillon, tel que montré par l'équation 1. Cette équation est en fait la **loi de Beer-Lambert** :

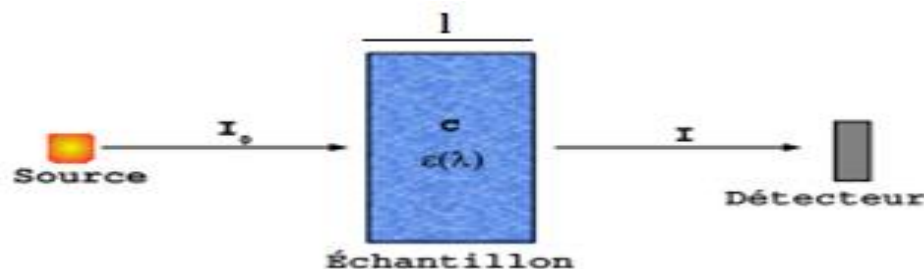
$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \epsilon lc \dots\dots\dots 1$$

A est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde (λ)

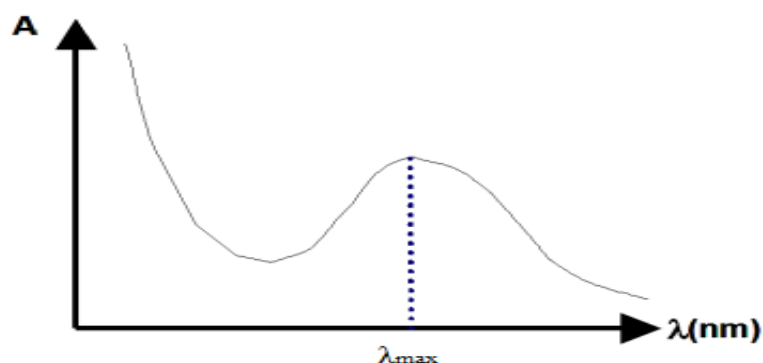
ϵ représente l'**absorptivité molaire**, aussi parfois appelé **coefficient d'extinction molaire**, ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$),

c est la concentration de la solution (mol/L)

l la distance parcourue par le faisceau dans l'échantillon, soit la largeur de la cuvette (cm).

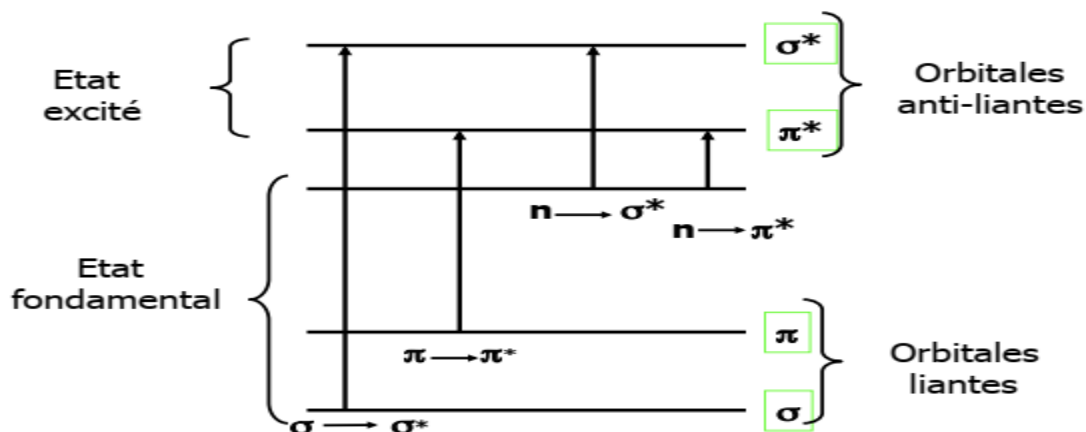


Le spectre UV-Visible présente la variation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ



3. Transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Une transition de plus basse énergie correspond le plus souvent à la promotion d'un électron de la plus haute orbitale occupée (HO) à la plus basse orbitale vacante (BV).

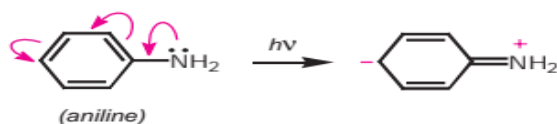


1) Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules ne comportant que ce type d'OM (hydrocarbures saturés)

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le proche UV

2) Transition $n \rightarrow \sigma^*$ pour les molécules saturées comportant des paires électroniques "libres" (alcools, amines, dérivés halogénés ...)

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl. dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines. Exemples : *méthanol* : $\lambda_{\max} = 183\text{nm}$

**3) Transition $n \rightarrow \pi^*$** pour les molécules insaturées avec "paire libre" (aldéhydes, cétones ...).

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

Exemple : *éthanal* : $\lambda = 293\text{ nm}$

4) Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les molécules insaturées sans "paire libre" (alcènes, alcynes, aromatiques)

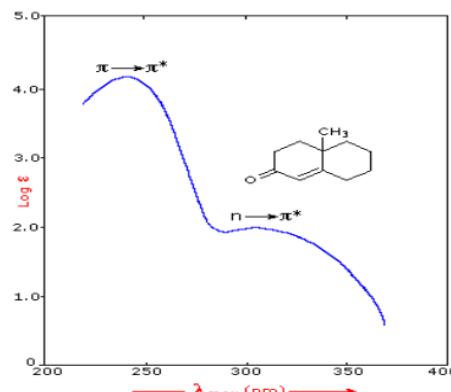
Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques. Exemple : *éthylène* $\lambda_{\max} = 165\text{ nm}$

Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples. Les quatre types de transitions sont réunies sur un unique diagramme énergétique pour les situer les unes par rapport aux autres dans le cas général et pour préciser les plages spectrales concernées. Ainsi, les alcanes, qui ne comportent que des niveaux σ et σ^* n'absorbent que dans l'UV lointain :

Méthane	125 nm
Ethane	135 nm
Cyclopropane	190 nm

La figure montre un spectre d'absorption, chaque bande d'absorption est enregistrée à la longueur d'onde à laquelle l'absorbance A maximale (λ_{\max}).

Le spectre présente une absorption intense $\pi \rightarrow \pi^*$ et une absorption plus faible $n \rightarrow \pi^*$



***Notions :** Certains termes qui sont fréquemment utilisés

-Groupement chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption. Exemples : $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$

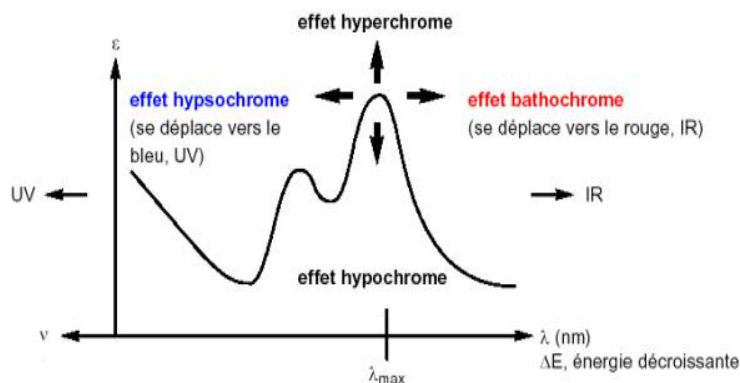
-Auxochrome : un groupe saturé avec des électrons libres qui, quand il est relié à un chromophore, modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption (OH , NH_2 , ...)

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

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

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

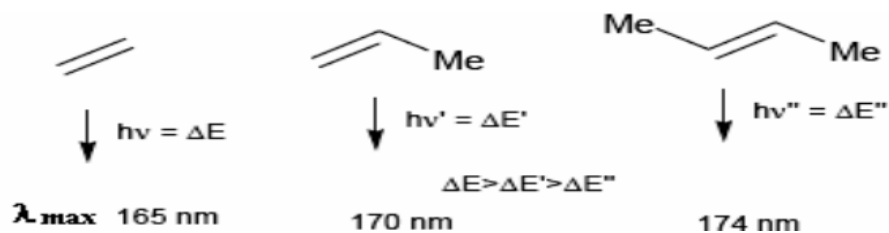
-Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.



4. Effets sur la bande d'absorption

-Effet de substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



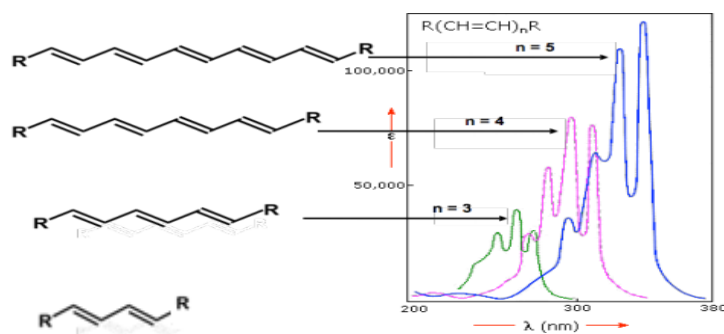
-Effet de la conjugaison

La conjugaison est l'alternance de simples liaisons avec des doubles liaisons ou électrons non liants. Les effets de conjugaison entraînent une augmentation de la longueur d'onde λ .

*Exemple : Spectre UV d'un polyènes conjugués

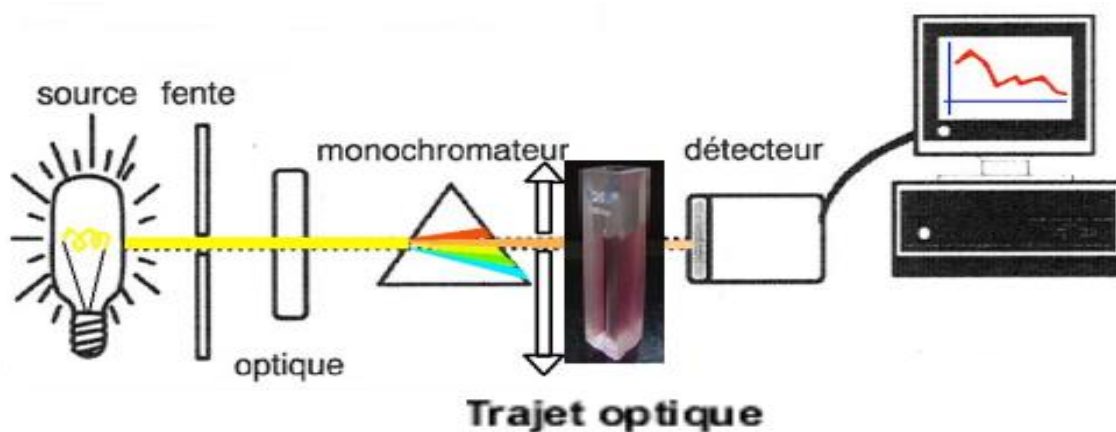
$n\lambda_{\max}$ (nm)

1	165
2	217
3	268



5. Appareillage

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre.



1) Source lumineuse

-Lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm

-Lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm

2) Monochromateur permet de disperser le rayonnement polychromatique et générer un rayonnement monochromatique. Le faisceau lumineux traverse le compartiment l'échantillon et la référence.

3) Détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption.

6. Applications

La spectroscopie UV-VIS est utilisée comme analyse quantitative en appliquant la loi de Beer Lambert ;

-Déterminer la concentration d'un composé par le tracé de l'absorbance A en fonction des concentrations connues du composé, qui permet de déduire la concentration de la solution inconnue.

-Suivre la cinétique d'une réaction