

Chapitre I

La spectrophotométrie UV-Vis

1.Introduction

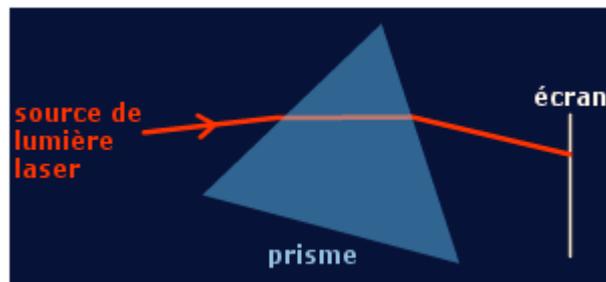
La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications **quantitatives** par application de la loi de Beer-Lambert. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations **structurales (Analyse qualitative)** comparées aux autres méthodes spectroscopiques (IR, RMN et SM).

2.Définitions

La lumière: C'est une radiation électromagnétique, c'est à dire une onde transversale. Elle est caractérisée par une longueur d'onde unique (λ) lorsqu'on parle de lumière monochromatique. La lumière peut être décrite aussi comme un flux de particules élémentaires, les photons.

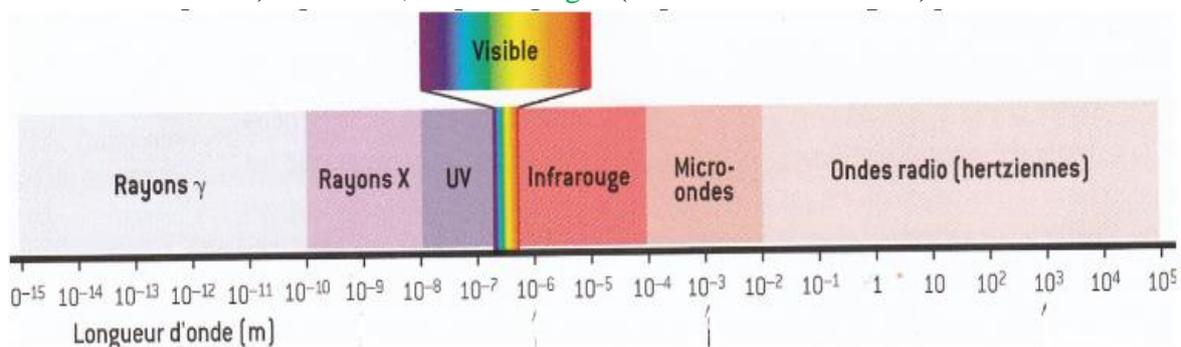
La lumière monochromatique: Une source lumineuse qui émet une lumière composée d'une unique fréquence/longueur d'onde est une **source monochromatique**. Dans ce cas, on obtient un spectre composé d'une seule raie qui correspond à la radiation émise par la source.

Dans l'expérience du prisme, lorsqu'on remplace la source de lumière blanche par un laser, le prisme dévie le faisceau du laser mais ne la décompose pas : on a une seule raie brillante.

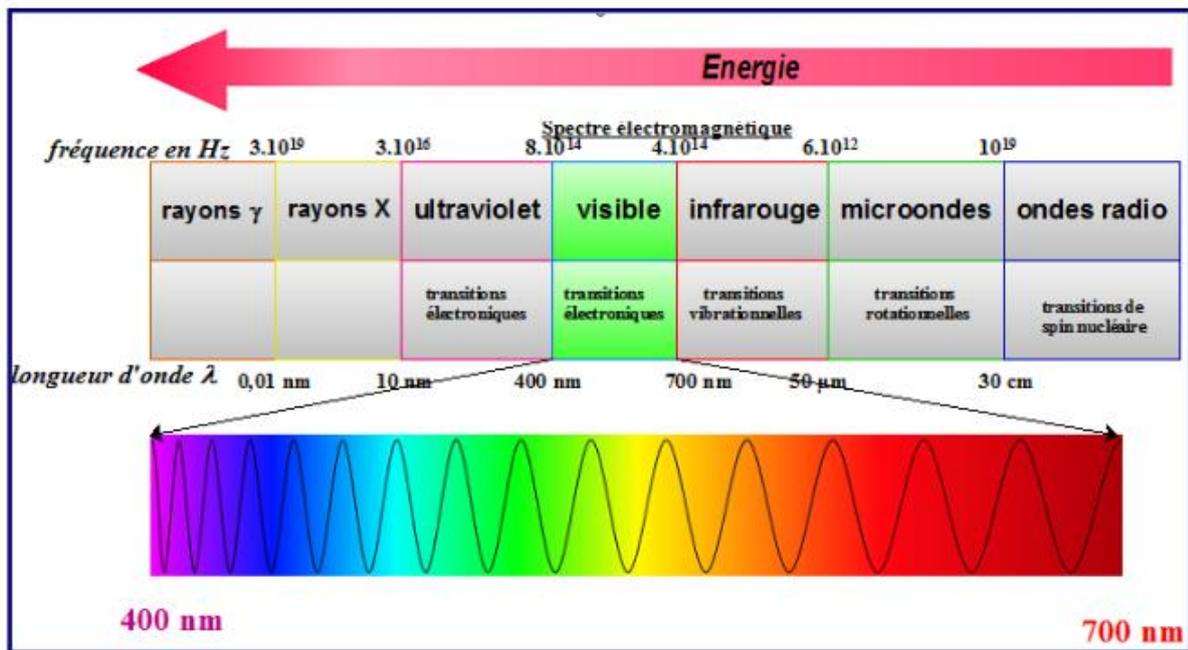


Le laser génère une lumière monochromatique qui est constituée d'une radiation unique. Cette radiation est caractérisée par sa fréquence ou sa longueur d'onde.

Dans le spectre électromagnétique, la **lumière visible** se situe dans un domaine en longueurs d'onde (dans l'air ou dans le vide) comprises entre **400 nm et 800 nm**. En deçà, se situent les **ultraviolets** (entre **10 nm et 400 nm**) et au-delà, les **infrarouges** (entre **800 nm et 1 mm**).



Le spectre électromagnétique.



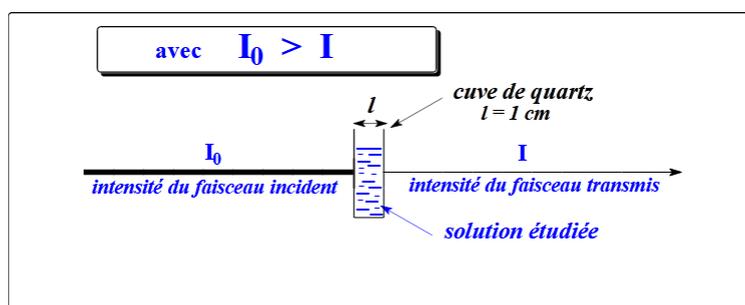
Nom des régions du spectre électromagnétique et spectroscopies correspondantes.

La spectrophotométrie :

- La spectrophotométrie est une méthode analytique qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique, DO) d'une substance chimique en solution limpide, en utilisant une lumière sensiblement **monochromatique**.
- Lorsque la lumière incidente frappe la matière, elle peut être absorbée, réfléchie ou transmise.
- L'absorbance du rayonnement dans la gamme UV-Vis provoque une excitation atomique, qui se réfère à la transition de molécules d'un état fondamental de basse énergie à un état excité.
- Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon.
- Elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

3. Loi d'absorption

Lorsqu'une lumière d'intensité (I_0) passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité (I_t) de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .



Dans des conditions idéales (lumière incidente monochromatique, absence de fluorescence, échantillon homogène, concentration du composant pas trop élevée), le rapport I_t/I_0 définit la transmittance (T), ou pourcentage de lumière transmise par l'échantillon, avec I_0 et I_t , les intensités respectives des faisceaux incident et transmis.

L'absorption de la lumière est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$T = I_t/I_0 = 10^{-\epsilon Cl}$$

Plus généralement exprimée sous la forme du rapport :

$$\log(I_0/I_t) = A = DO = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Communément appelé absorbance (A) ou densité optique DO,

Avec :

C, la concentration de l'espèce absorbante, exprimée en moles par litre ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), de l'espèce absorbante ;

l, le trajet optique, exprimé en centimètres (cm) et

ϵ , le coefficient d'absorption molaire, exprimé en ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Ce dernier (ϵ) est caractéristique de l'espèce absorbante à une longueur d'onde donnée et traduit sa probabilité d'absorption d'un quantum de lumière.

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)

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Ainsi, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

- La conséquence immédiate et l'application pratique de la loi de Beer-Lambert sont la *caractérisation* et/ou la *détermination de la teneur* d'une solution ou d'un mélange, à la seule condition que ces espèces soient absorbantes.

4. Lois d'additivité des absorbances

La loi de Beer-Lambert est additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances.

$$I_t/I_0 = 10^{-l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \dots + \epsilon_n C_n)}$$

Pour (n) substances absorbantes :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\epsilon_{\lambda,i}, l = 1\text{cm}, c_i) = \epsilon_{\lambda,1} c_1 + \epsilon_{\lambda,2} c_2 + \dots + \epsilon_{\lambda,n} c_n$$

APP.1 Soit une solution aqueuse à $\text{pH} = 10,7$ d'un phénol dont la concentration totale (forme ionisée + forme moléculaire) est égale à $5 \cdot 10^{-4}$ M. Quelle est l'absorbance de cette solution à 324 nm dans une cuve de 1 cm, sachant qu'à cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption molaire de ce phénol est égal à :

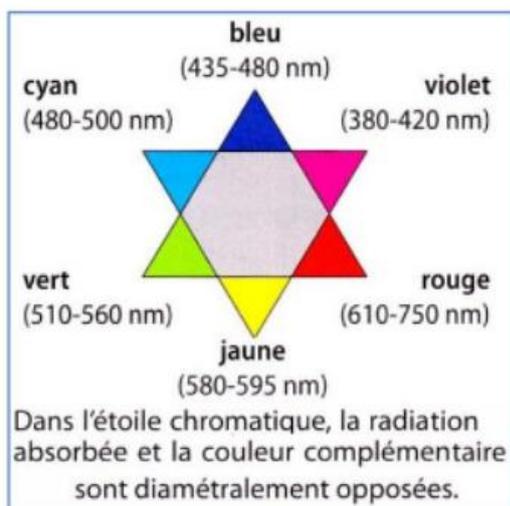
- $850 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la forme ionisée,
- $320 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la forme moléculaire.

On donne pK_a du phénol = 10,0.

5. Les couleurs : L'Etoile d'Oswald

La perception des couleurs par l'œil humain illustre les phénomènes d'absorption et de transmission de la lumière.

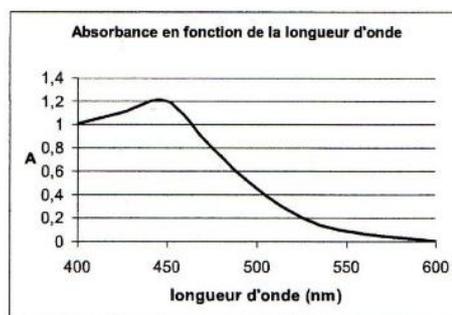
L'œil humain, dont le domaine de sensibilité est situé entre 400 et 800 nm (domaine visible), détecte la couleur complémentaire de la couleur absorbée : ainsi, une solution jaune a absorbé le violet, une solution rouge a absorbé le vert. On détermine les couleurs complémentaires grâce à l'étoile chromatique, ci-dessous. La couleur complémentaire est la couleur diamétralement opposée sur le disque.



APP.2 L'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant puissant, qui donne une coloration aux solutions aqueuses. En utilisant les documents ci-dessus

Quelle est la couleur absorbée de cette solution ?

Quelle est la couleur visuelle de cette solution ?



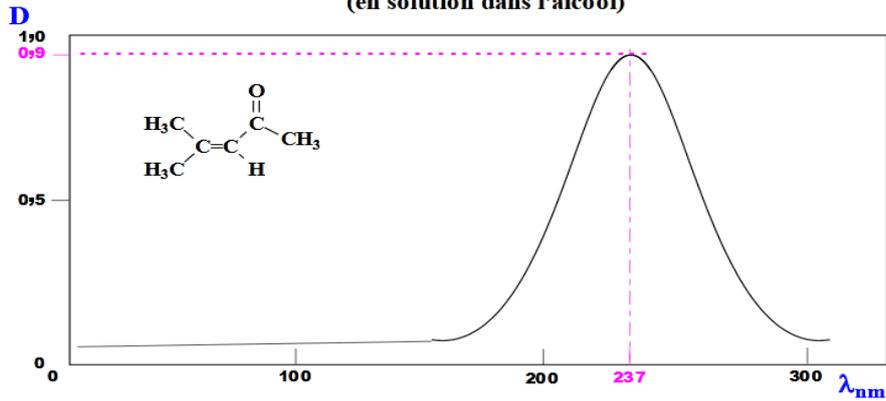
6. Allure du spectre d'absorption UV-visible : $A = f(\lambda)$

Spectre UV-visible: C'est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm).

Bande est caractérisée par

- Position, λ_{\max} ,
- Son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

EXEMPLE : SPECTRE UV-VISIBLE DE L'OXYDE DE MESITYLE
(en solution dans l'alcool)

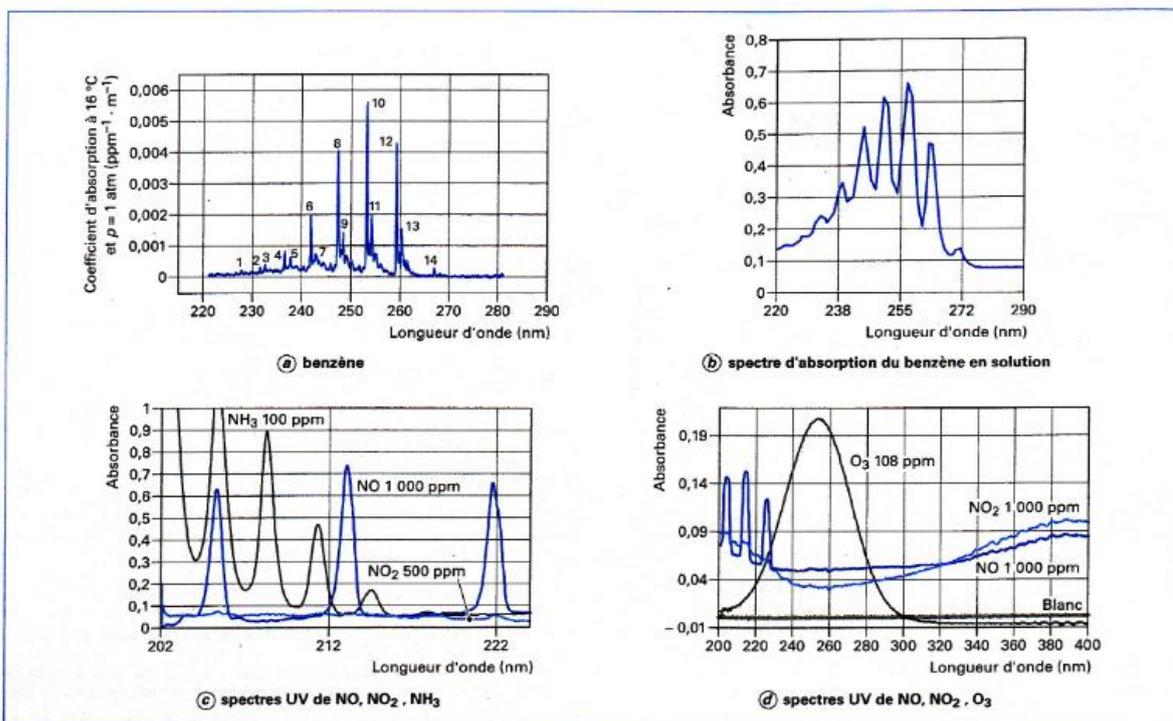


Remarques

- * En phase liquide les bandes d'absorption sont larges.
- * En phase gazeuse, avec un appareil haute résolution, les spectres présentent une structure fine de raies.

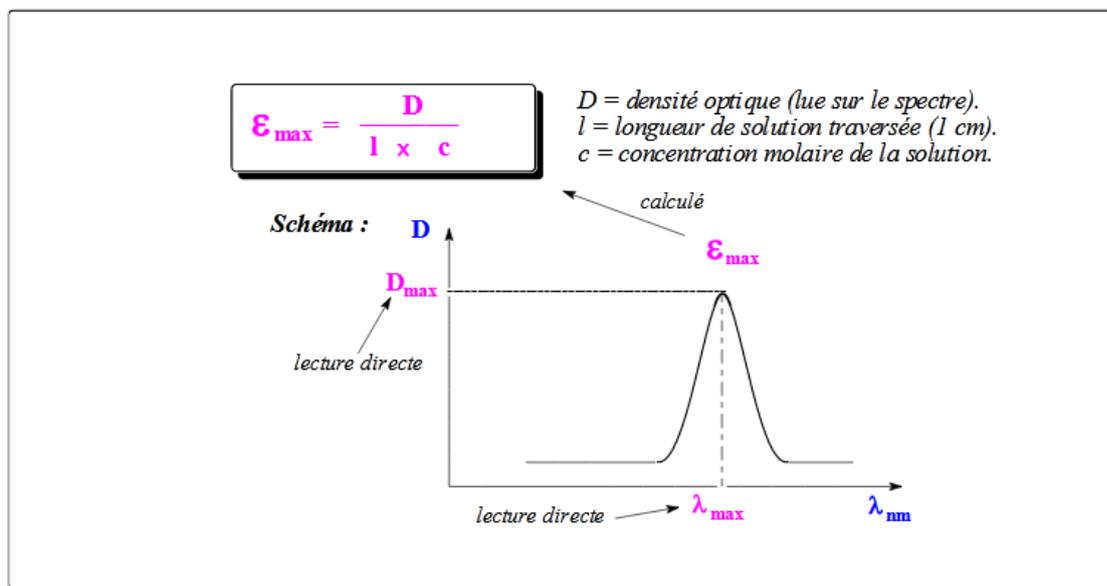
Pour de nombreuses molécules **gazeuses** qui absorbe dans l'UV-visible comme le monoxyde d'azote NO, le dioxyde de soufre SO₂, l'ammoniaque NH₃, le chlore Cl₂, l'hydrogène sulfureux H₂S, le benzène C₆H₆ etc. Les spectres obtenus sont une véritable empreinte digitale de ces molécules, si le spectromètre à une résolution suffisante. On peut donc les reconnaître facilement, même dans un mélange, comme le montrent les spectres de la figure ci-dessous.

Dans le cas des **liquides** et des solutions, les interactions moléculaires viennent masquer les structures fines observées pour les gaz : on ne retrouve alors que des bandes plus ou moins larges qui peuvent rendre plus douteuse l'identification des molécules, ce qui explique que la spectrométrie d'absorption est surtout une méthode d'analyse quantitative.



Pour toutes les molécules mises en solution, les spectres UV-Visible se présente sous forme de bandes plus ou moins larges, les interactions avec les solvants venant masquer la structure fine. Cette structure fine n'apparaît que pour les gaz, à condition d'avoir des spectrophotomètres à haute résolution, et aussi à condition que les gaz ne soit pas photodissociés par le rayonnement, comme le montrent les spectres de l'ozone et du dioxyde d'azote de la figure 3.

7. Caractérisation d'une bande d'absorption UV-visible



8. Qui absorbe ?

- L'absorbance provient de groupements chimiques appelés **chromophores**.
- Un **chromophore** est un groupement insaturés qui dans une molécule est responsable de l'absorption d'une radiation électromagnétique.
- Un **chromophore** est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons.
- Les systèmes conjugués sont définis par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles ou par un système constitué d'une liaison double suivi d'une liaison simple lié à un atome portant un doublet d'électrons non lié.
- Les électrons des doubles liaisons sont délocalisés à l'ensemble du chromophore et ils peuvent se déplacer le long de la molécule.
- La conséquence directe de cet effet est que le chromophore peut absorber des photons de certaines longueurs d'onde.
- Plus le nombre de doubles liaisons conjuguées est grand, plus la longueur d'onde d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde (vers le domaine de visible).
- **Principaux chromophores**

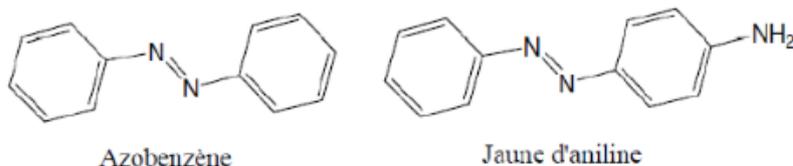
<i>Chromophore</i>	<i>Transition</i>	λ_{max}	$\log(\epsilon)$
nitrile	η to π^*	160	< 1.0
alkyne	π to π^*	170	3.0
alkene	π to π^*	175	3.0
alcohol	η to σ^*	180	2.5
ether	η to σ^*	180	3.5
ketone	π to π^*	180	3.0
	η to π^*	280	1.5
aldehyde	π to π^*	190	2.0
	η to π^*	290	1.0
amine	η to σ^*	190	3.5
acid	η to π^*	205	1.5
ester	η to π^*	205	1.5
amide	η to π^*	210	1.5
thiol	η to σ^*	210	3.0
nitro	η to π^*	271	< 1.0
azo	η to π^*	340	< 1.0

✓ **Les auxochromes:** Un auxochrome est constitué d'un groupement d'atomes saturé avec des électrons libres qui, quand il est relié à un chromophore, augmente la délocalisation électronique de, change la longueur d'onde, et l'absorption d'un [chromophore](#). Ils jouent parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau (amplifier la couleur).

➤ Effets sur le chromophore

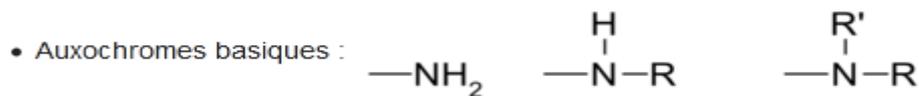
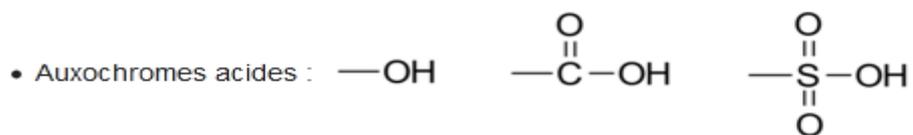
Il augmente la couleur de tout composé organique. Par exemple, le benzène n'affiche pas de couleur car il n'a pas de chromophore; mais le nitrobenzène est de couleur jaune pâle à cause de la présence d'un groupe nitro (-NO₂) qui agit comme un chromophore. Mais le *p*-hydroxynitrobenzène présente une couleur jaune foncé, dans laquelle le groupe -OH agit comme un auxochrome. Ici l'auxochrome (-OH) est conjugué avec le chromophore -NO₂. Un comportement similaire est observé dans l'azobenzène qui est incolore, mais le *p*-aminoazobenzène est de couleur jaune.

le chromophore azobenzène est incolore, il donne le jaune d'aniline lorsqu'il reçoit l'auxochrome NH₂ :



➤ Principaux Auxochromes

La plupart des auxochromes sont des groupements pouvant former des sels. Ce sont des acides ou des bases.

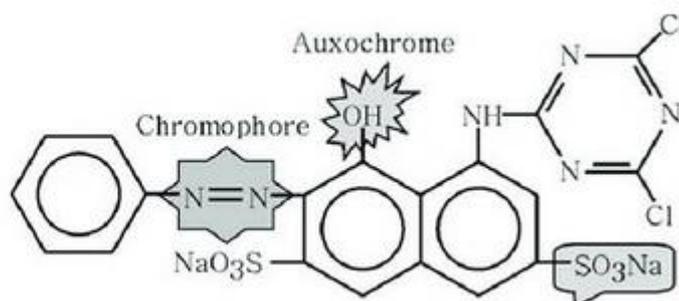


Les éléments halogènes jouent aussi un rôle auxochrome en intensifiant la coul

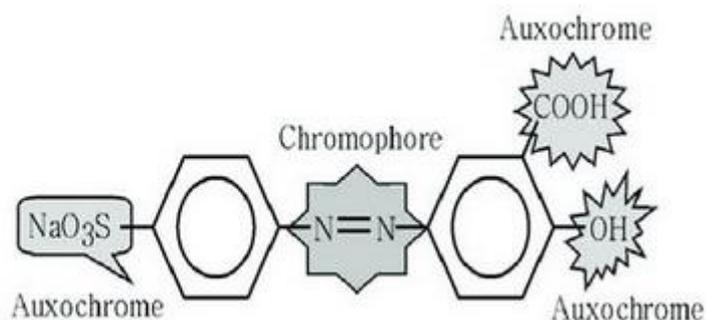


Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (—N=N—)	Amino (—NH_2)
Nitroso (—NO ou —N—OH)	Méthylamino (—NHCH_3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino ($\text{—N(CH}_3)_2$)
Vinyl (—C=C—)	Hydroxyl (—HO)
Nitro (—NO_2 ou =NO—OH)	Alkoxy (—OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Colorant azoïque
Rouge réactif 2

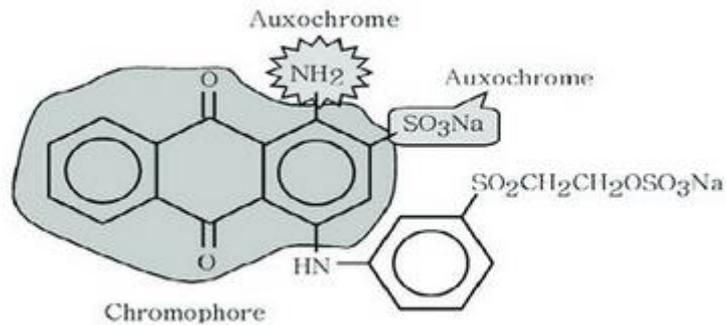


Colorant azoïque
Jaune mordant 10



Colorant anthraquinone

Bleue de réactif



Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

8. Effets des substituants

On peut citer plusieurs effets :

-Effet bathochrome : Déplacement de l'absorption vers des longueurs d'ondes plus grandes dû à une substitution ou à un effet de solvant (Augmentation de λ_{\max}). Si on ajoute une délocalisation supplémentaire, on déplace le spectre vers les grandes longueurs d'ondes.

1 C=C	2 C=C non conjuguées	2 C=C conjuguées	
ϵ ($l\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)	10 000	20 000	21 000
λ_{\max} (nm)	184	185	217

La conjugaison des liaisons π déplace le maximum d'absorbance vers des longueurs d'onde plus élevées. Plus la délocalisation sera importante, plus ϵ et λ_{\max} seront importants.

-Effet hypsochrome : Déplacement de l'absorption vers des longueurs d'ondes plus courtes (Diminution de λ_{\max}) dû à une substitution ou à un effet de solvant.

-Effet hyperchrome : Augmentation de l'intensité de l'absorbance (augmente ϵ).

Pour des liaisons non conjuguées, la valeur ϵ est simplement proportionnel au nombre de liaisons doubles, pour des liaisons conjuguées, on observe une augmentation importante d' ϵ .

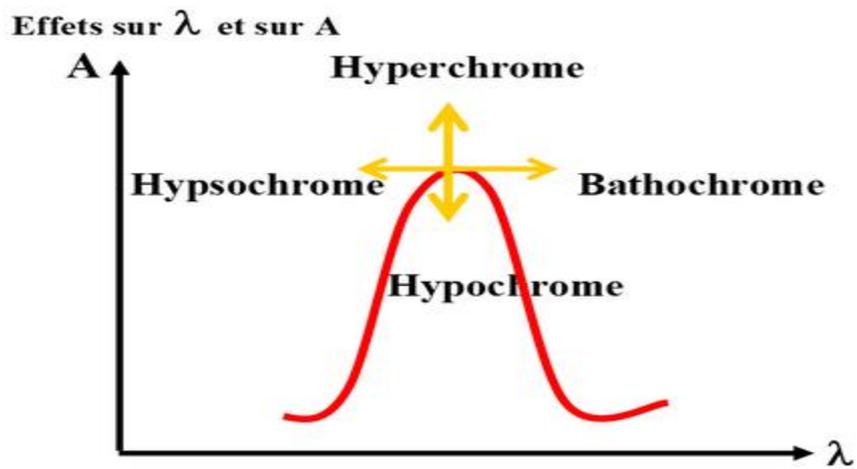
-Effet hypochrome : Diminution de l'intensité de l'absorbance (diminue ϵ).

$\lambda \nearrow$ Effet bathochrome

$\lambda \searrow$ Effet hypsochrome

$\epsilon \nearrow$ Effet hyperochrome

$\epsilon \searrow$ Effet hypochrome



Remarque :

- ✓ Une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quelque soit λ .
- ✓ Les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).
- ✓ les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ nm}$)

