

## Cours 11

# Spectroscopie ultraviolet/visible

### I. 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).

### II. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (160 à 665 kJ·mol<sup>-1</sup>). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (les électrons des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  ainsi que les non liants  $n$ ) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités ( $\sigma^*$  et  $\pi^*$ ).

Chaque transition est caractérisé à la fois par sa longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et par son coefficient d'absorption molaire:  $\epsilon_{\max}$  à cette longueur d'onde.

### III. Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm - 400 nm.
- proche-UV : 400 nm - 200 nm

- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Domaine UV utilisable en analyse: 190 –400 nm. Donc le lointain UV n'est pas accessible aux mesures de ces conditions.

Domaine visible utilisable en analyse : 400 –800 nm

#### **IV. Propriétés des UV**

210-280nm ➡ propriétés bactéricide (désinfection) UV-C.

280-315nm ➡ favorise la production de la vitamine D qui est anti rachitique (assimilation du Calcium) UV-B.

315-400nm ➡ favorise la pigmentation de la peau UV-A.

#### **V. Règle de sélection :**

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les règles de sélection déterminent si une transition est permise (active) ou interdite (inactive).

Les Transitions sont permises si:

-L'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité

-Elles provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

#### **VI. Les différents types de transition**

Les types d'électrons rencontrés :  $\sigma$ ,  $\pi$  et n.

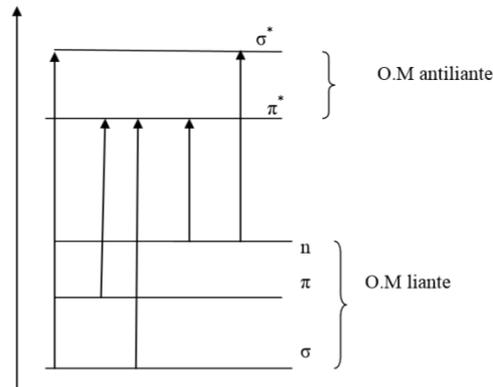
Les électrons  $\sigma$  : Caractérise les liaisons saturées (fortement liées)

Les électrons  $\pi$  : Caractérise les liaisons insaturées (faiblement liées)

Les électrons n : doublet non liant.

Pour des orbitales de type  $\sigma$ ,  $\pi$  et n:

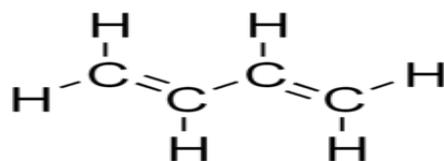
Transitions électroniques : passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti liantes non remplies.



**La transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :** La grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  vers une OM antiliante  $\sigma^*$  demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

**La transition  $n \rightarrow \sigma^*$ :** Le transfert d'un électron du doublet  $n$  d'un hétéroatome (O, N, S, Cl.) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV. Exploitable par les appareils usuels si  $\lambda \geq 200\text{nm}$ .

**La transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ :** Exploitable selon la structure de la molécule (pour  $\lambda > 200\text{nm}$ ). Elles apparaissent dans le spectre des molécules conjuguées (Butadiène, hexadiène).



Elles portent le nom de Bande K. K: Konjugierte (allemand).

Le coefficient d'absorption molaire est élevé ( $\epsilon > 10\,000$ ).

**La transition  $n \rightarrow \pi^*$ :** Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$ . Elle s'observe pour les molécules contenant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres ( $n$ ) appartenant à un système insaturé.

Elles ont leur origine dans les groupements tels que ; ( $\text{C}=\text{O}$  ;  $\text{N}=\text{O}$  ;  $\text{N}=\text{N}$  ; etc).

Le coefficient d'absorption molaire est généralement faible ( $\epsilon < 100$ ).

On les appelle Bande R (Radicalaire)

Il existe également d'autres bandes :

**Bandes B (Benzénoïdes) :**

- Elles sont également dues à une transition électronique  $\pi \longrightarrow \pi^*$ .
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroaromatiques.

**Bandes E (Ethylniques) :**

- Elles sont également dues à une transition électronique  $\pi \longrightarrow \pi^*$ .
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques.
- Elles ne dépassent rarement 210nm.
- $\epsilon_{\max}$  varie entre 2 000 et 14 000.

**VII. Propriété des transitions :**

En analyse structurale, les valeurs de  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon_{\max}$  permettent d'identifier les groupements d'atomes responsables de l'absorption au niveau de la molécule appelés : chromophores.

**Groupe chromophore :** ce sont des groupes d'atomes liés dans une molécule et qui sont responsables des pics d'absorption importants dans l'ultraviolet ou le visible. Le chromophore sera saturé ou insaturé selon la structure de la molécule.

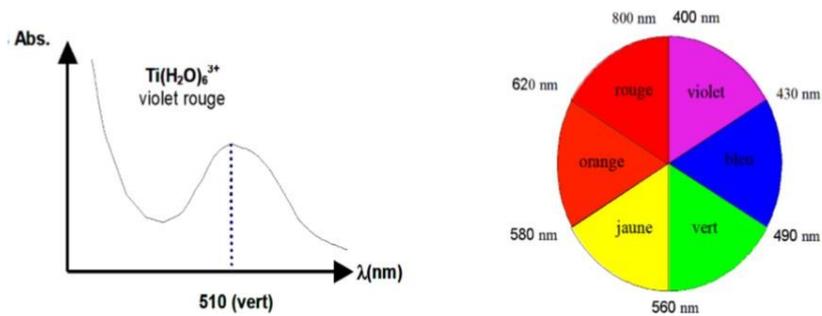
Exemple : (C=C, C=O, C=N, N=N, CH<sub>4</sub>... ..)

**Groupe auxochrome:** Ce sont des groupements saturés, qui liés à un chromophore provoque, soit une augmentation de  $\lambda_{\max}$  d'absorption, soit une diminution de  $\lambda_{\max}$ .

Nous pouvons citer comme exemple :

-OH ; -NH<sub>2</sub> ; -O-R et les halogènes.

Exemple : Le complexe  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  est rouge-violet et absorbe dans le vert.



Le complexe absorbe dans le vert (510nm), sa couleur complémentaire est rouge –violet.

### Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

De manière générale, l'absorption est bien représentée par la loi de Beer et Lambert :

$$A_\lambda = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon_\lambda l c$$

$I_0$ : est l'intensité de la lumière incidente.

$I$ : intensité transmise.

$l$ : est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm).

$C$ : est la concentration molaire.

Le terme:  $\log(I_0/I)$  est appelé absorbance ( $A$ ) ou densité optique.

$I/I_0 = T$  est la transmission (%  $T$  est la transmittance)

$\varepsilon$ : est le coefficient d'extinction molaire ; Il dépend de la température, de la nature de la substance et enfin de la longueur d'onde.

L'unité de  $\varepsilon$  est en  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  quand on parle de coefficient d'absorption molaire et  $l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$  quand on parle de coefficient d'absorption spécifique.

On écrit la loi sous la forme :

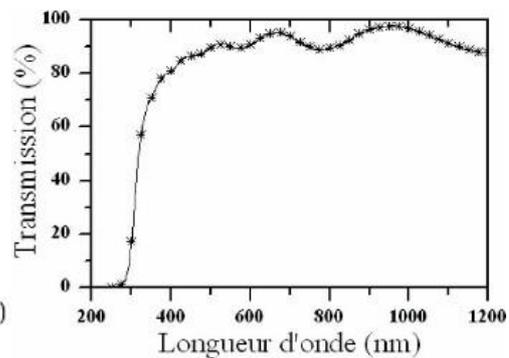
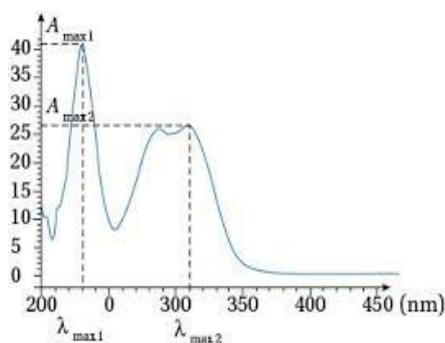
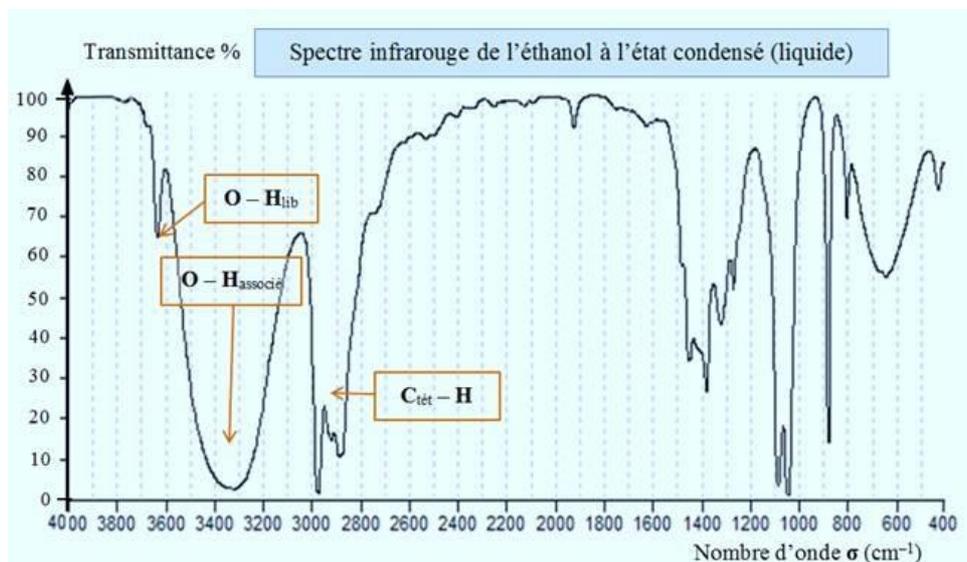
$$A = -\log T = \varepsilon l c$$

### VIII. Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert:

- La lumière doit être monochromatique.
- Les solutions doivent être diluées (Concentration faibles).
- Les solutions utilisées ne doivent pas être colloïdales. (homogène) Ce qui éviterait les pertes de rayonnement par réflexion ou diffusion.

### IX. Spectre d'absorption UV/Visible

En UV/Visible on peut représenter  $T=I/I_0=f(\lambda)$  ou  $A= f(\lambda)$  ou  $\epsilon= f(\lambda)$



Le minimum de transmission correspond au maximum de l'absorbance.

Ce spectre possède deux bandes. Chaque bande est caractérisée par un  $\lambda_{max}$  ( $\lambda_{max}$ : Le composé absorbe fortement à cette longueur d'onde).

Remarque : Les spectres UV/Visible fournissent souvent des renseignements insuffisants sur la structure des composés.

### X. Le solvant:

Le choix du solvant est important dans cette technique. Il doit être:

- Inerte vis-vis du soluté.
- Transparent à la longueur d'onde utilisée.

Quelques exemples de solvant:

Cyclohexane: Transparent au delà de 210 nm.

Hexane: Transparent au delà de 210 nm.

Eau distillée: Transparent au delà de 200 nm.

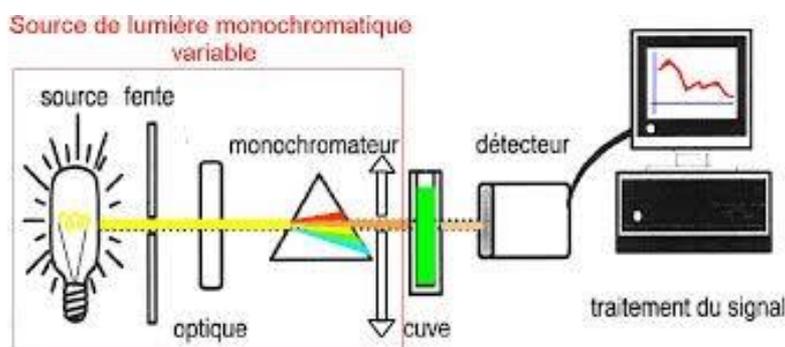
Chloroforme: Transparent au delà de 230 nm.

Le solvant doit être débarrassé de toutes ses impuretés avant d'être utilisé.

### VIII. Appareillage :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible à mono faisceau.

On dissout la substance à analyser dans un solvant et la solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectromètre. Afin de ne pas fausser les mesures la cuve et le solvant choisis ne doivent pas absorber les rayonnements émis par le spectroscope.



**Source:** Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Dans la région de l'UV, la source est une lampe à décharge au deutérium. Ou lampe à hydrogène.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant du visible.

**Monochromateur:** a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

**Cellule d'analyse:** UV : cellule en quartz

Visible : cellule en quartz ou en verre.

**Détecteur:** est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant électrique.

**Enregistreur:** Enregistrement des mesures. Il permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

#### **XIV. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :**

-Large domaine d'applications (Chimie analytique, minérale, organique, biochimie) ,90% des analyses médicales

- analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert)

- grande sensibilité : limite de détection  $\approx 10^{-5}$  M

- précision : 1 - 5% erreur

simplicité, rapidité.

#### **Application de la spectroscopie UV/Visible**

##### **- Analyse qualitative**

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR et RMN. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

##### **- Analyse quantitative**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

-Le dosage d'impureté dont l'identité est connue.

- Le dosage d'un principe actif d'un médicament.

- Le dosage des métaux de transition par complexométrie.

**Dr MOHAMMED CHERIF OUIZA**