

République Algérienne Démocratique et Populaire

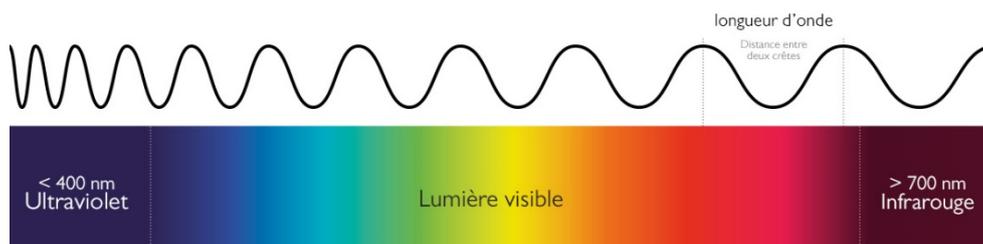
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Chimie

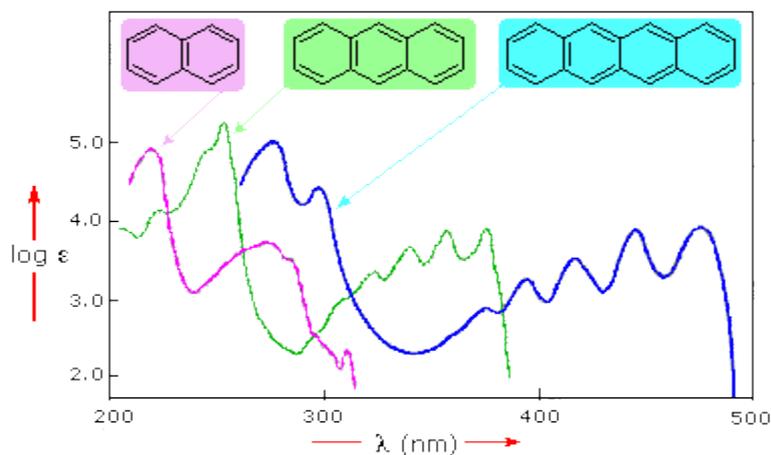


Polycopié de cours

Méthodes Spectroscopiques d'Analyse

Partie I

La spectroscopie dans l'UV-Visible



Dr. Djani Faïçal

Maitre de conférences "B"

2017/2018

La spectroscopie : **“l’œil du chimiste”...**

L'analyse chimique correspond à un domaine très vaste qui englobe un ensemble de techniques et de méthodes pour déterminer la nature et la composition, voir la structure d'échantillons variés. On la rencontre dans de nombreux secteurs qui vont des plus traditionnels comme ceux de la chimie ou la pharmacie, aux secteurs de la biochimie, de l'agroalimentaire, au diagnostic médical, de l'environnement ou de la sécurité (police scientifique...).



Table des matières

La Spectroscopie et la découverte des éléments	1
La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)	3
1.Introduction	3
2.Rayonnement électromagnétique	6
2.1 L'ultraviolet lointain	8
2.2 L'ultraviolet proche	9
2.3 Le visible	9
Spectroscopie UV-Visible	9
Spectre d'absorption UV-Visible	11
4.Transitions électroniques	13
4.1 Groupements chromophores	14
4.2 La conjugaison	14
4.3 Groupements auxochromes	17
4.4 Effet Bathochrome	17
4.5 Effet Hyperchrome	17
4.6 Electron liants	17
a.Molécules saturées	18
b.Molécules insaturées	18
c.Dérivés aromatiques	20
4.7 Electron non liants	21
5. Loi de Beer-Lambert	22
5-1 Historique :	22
5.2 Démonstration mathématique	22
5-3 Limitations et déviations de la loi de Beer-Lambert	24
a) Limitation réelle	24

b) Écarts chimiques	25
a) Écarts instrumentales	26
6. Règles de Woodward, Fieser et Scott	27
6.1 Cétones, aldéhydes acide carboxyliques et esters insaturés	27
6.2 Diènes conjugués	29
6.3 Dérivés carbonyles conjugués au benzène	29
7.Applications	30
• Solvant	30
• Chevauchement des bandes	32
7.1 Contrôle de pureté	34
7.2 Identification et détermination de structures	34
7.3 Analyse quantitative	35
Annexes	36
Exercices	37
Résumé des Transitions électroniques et données d'absorption	42
Résumé des Règles de Woodward	43

Références

Livres

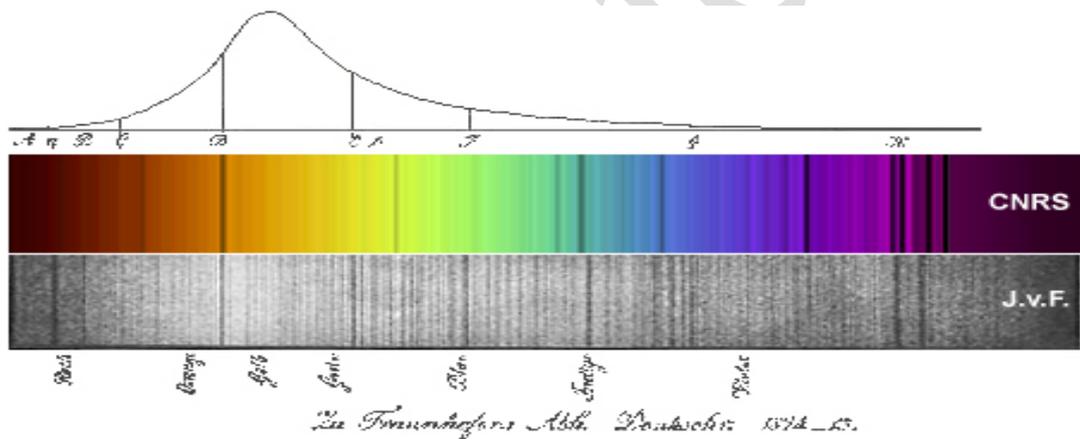
- 1- Hamon, M., Pellerin, F., Guernet, M., & Mahuzier, G. (1986). Abrégés de chimie analytique-tome 3: Méthodes Spectrales et Analyses Organiques.
- 2- Burgot, G., & Burgot, J. L. (2011). *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*. Lavoisier.
- 3- Silverstein, R. M. (1968). Identification spectrométrique de composés organiques.
- 4- Silverstein, R. M. (2016). Identification spectrométrique de composés organiques.
- 5- Rouessac, Francis (2011). Techniques instrumentales d'analyse chimique en 23 fiches.
- 6- Skoog, D. A., & West, D. M. (2015). *Chimie analytique*. De Boeck Supérieur.
- 7- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2003). *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Supérieur.
- 8- Atkins, P. W., Jones, L., & Laverman, L. (2017). *Principes de chimie*. De Boeck Supérieur.
- 9- Biéumont, É. (2008). *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Supérieur.
- 10- Hollas, J. M. (2004). *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- 11- Banwell, C. N., & McCash, E. M. (1994). *Fundamentals of molecular spectroscopy* (Vol. 851). New York: McGraw-Hill.
- 12- Jeanne L. McHale (1998) *Molecular Spectroscopy* 1st Edition.
- 13- Svanberg, S. (2012). *Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications* (Vol. 6). Springer Science & Business Media.
- 14- Perkampus, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.
- 15- Clark, B. J., Frost, T., & Russell, M. A. (Eds.). (1993). *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling* (Vol. 4). Springer Science & Business Media.

Sites internet

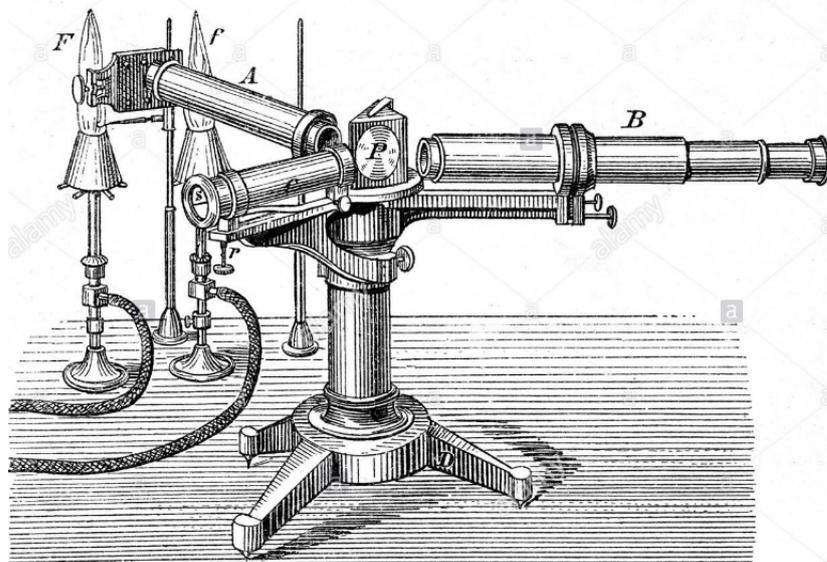
- 1- http://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch01/co/apprendre_ch1_01.html
- 2- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>
- 3- <https://fr.slideshare.net/Santachem/uv-visible-spectroscopy>
- 4- <https://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/theory.html>
- 5- <https://www.jove.com/science-education/10204/ultraviolet-visible-uv-vis-spectroscopy>
- 6- <https://www.sciencedirect.com/science/referenceworks/9780128032244>
- 7- <https://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>
- 8- <https://pharmaxchange.info/2013/03/animation-for-the-principle-of-fluorescence-and-uv-visible-absorbance/>
- 9- http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/labmatters/instruments/uv_vis/cary50.htm
- 10- <https://fr.khanacademy.org/science/organic-chemistry/spectroscopy-jay#uv-vis-spectroscopy>

La Spectroscopie et la découverte des éléments

L'ère moderne de la spectroscopie a commencé avec l'observation de spectre du soleil par Sir Isaac Newton en 1672. Dans l'expérience de Newton, les rayons du soleil entraient à travers une petite ouverture dans une chambre noire ou ils traversent un prisme qui les dispersait selon les couleurs du spectre. La première description des caractéristiques spectrales au-delà des simples observations des couleurs a été attribuée en 1802 à Wollaston qui a remarqué des raies noires sur une image photographique du spectre solaire. Ces raies ainsi que plus de 500 autres, que l'on voit sur le spectre solaire, ont été décrites plus tard en détail par Fraunhofer.



Toutefois il restait à Gustave Kirchhoff et Robert Wilhelm Bunsen en 1859 et 1860 à expliquer l'origine des raies de Fraunhofer. Bunsen avait inventé son fameux brûleur quelques années plus tôt, ce qui lui a permis d'effectuer des observations spectrales de phénomènes d'émission et d'absorption dans une flamme quasi transparente. Kirchhoff a conclu que les raies D sont dues au Sodium présent dans l'atmosphère solaire et que les raies A et B sont dues au Potassium.

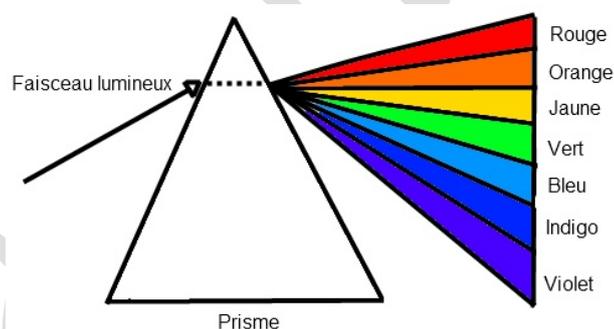


Les spectres d'émission de plusieurs éléments sont présentés sur la planche en couleur 16. La méthode a trouvé rapidement de nombreuses applications, comme la découverte de nouveaux éléments. On a découvert le Césium et le Rubidium en 1860 puis le thallium en 1861 et l'indium en 1864. L'ère de l'analyse spectroscopique avait vraiment commencé.

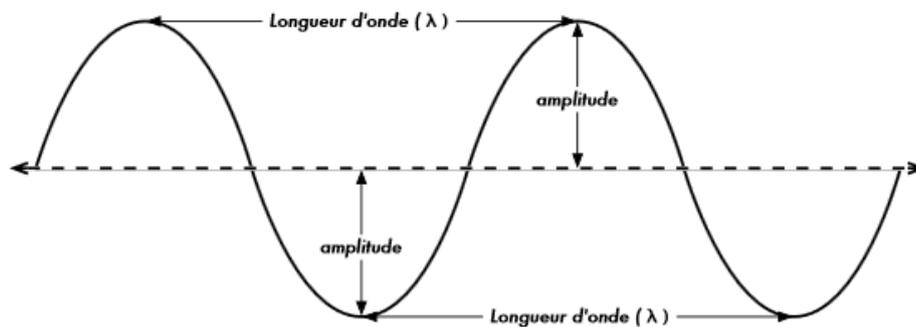
La spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis)

1. Introduction

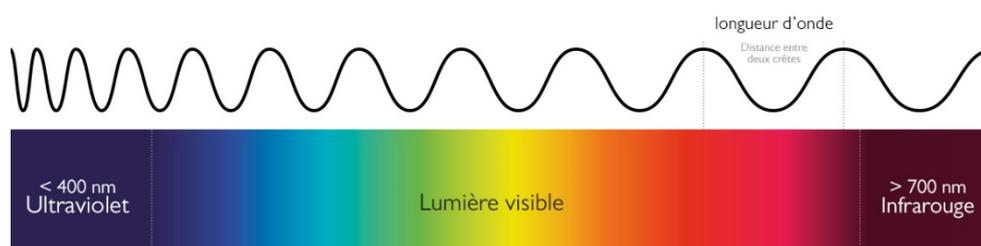
Une différence évidente entre certains composés est leur couleur. Ainsi, la quinone est jaune ; la chlorophylle est verte ; les dérivés de 2,4-dinitrophénylhydrazone des aldéhydes et des cétones varient en couleur de jaune vif à rouge foncé, selon la conjugaison à double liaison ; et l'aspirine est incolore. À cet égard, l'œil humain fonctionne comme un spectromètre analysant la lumière réfléchiée par la surface d'un solide ou passant par un liquide. Bien que nous voyons la lumière du soleil (ou la lumière blanche) comme uniforme ou de couleur homogène, elle est en fait composée d'une large gamme de longueurs d'ondes de rayonnement dans les parties ultraviolettes (UV), visibles et infrarouges (IR) du spectre.



Comme le montre la figure, les couleurs des composants de la partie visible peuvent être séparées par le passage de la lumière du soleil à travers un prisme, qui agit pour plier la lumière dans des degrés différents en fonction de la longueur d'onde. Le rayonnement électromagnétique tel que la lumière visible est généralement traité comme un phénomène ondulatoire, caractérisé par une longueur d'onde ou une fréquence. La longueur d'onde est définie sur la figure ci-dessous, comme la distance entre les pics adjacents (ou les creux), et peut être désignée en mètres, centimètres ou nanomètres (10^{-9} mètres).



La fréquence est le nombre de cycles d'ondes qui dépassent un point fixe par unité de temps, et est habituellement donné en cycles par seconde, ou hertz (Hz). Les longueurs d'onde visibles couvrent une plage d'environ 400 à 800 nm. La plus longue longueur d'onde visible est rouge et la plus courte est violette. Les longueurs d'ondes de ce que nous percevons comme des couleurs particulières dans la partie visible du spectre sont affichées et listées ci-dessous. Dans les diagrammes horizontaux, comme celui en bas, la longueur d'onde augmentera en passant de gauche à droite (nm).

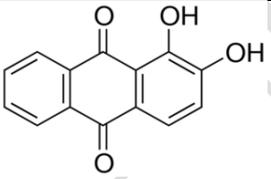
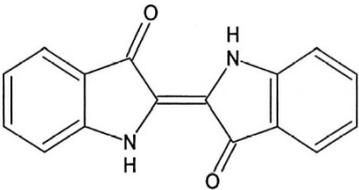


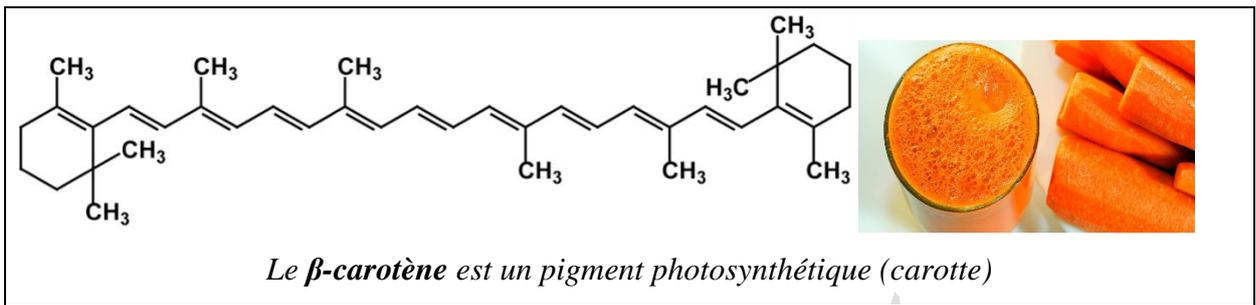
Lorsque la lumière blanche traverse ou est réfléchiée par une substance colorée, une partie caractéristique des longueurs d'onde mélangées est absorbée. La lumière restante prend alors la couleur complémentaire à la (les) longueur (s) d'ondes absorbée (s). Ici, les couleurs complémentaires sont opposées. Ainsi, l'absorption de lumière 420-430 nm rend une substance jaune, et l'absorption de lumière 500-520 nm la rend rouge. Le vert est unique en ce qu'il peut être créé par absorption près de 400 nm ainsi que par absorption à près de 800 nm.



Les premiers humains évaluaient les pigments colorés et les utilisaient à des fins décoratives. Beaucoup d'entre eux étaient des minéraux inorganiques, mais plusieurs colorants organiques importants étaient également connus. Il s'agissait notamment du pigment cramoisi, de l'acide kermésique, du colorant bleu, de l'indigo et du pigment jaune de safran, de la crocétine. Un dérivé dibromo-indigo rare, la punicine, a été utilisé pour colorier les robes du roi et des riches. Le carotène hydrocarboné orange profond est largement distribué dans les plantes, mais n'est pas suffisamment stable pour être utilisé comme pigment permanent, sauf pour la coloration alimentaire. Une caractéristique commune de tous ces composés colorés, présentée ci-dessous, est un système d'électrons à longue conjugaison.

Certains pigments organiques naturels

  <p><i>L'alizarine est un colorant rouge d'origine végétale extrait de la racine de la garance des teinturiers (<i>Rubia tinctorum</i> L.)</i></p>	  <p><i>L'indigo est un colorant d'origine végétale extrait de la plante guède (<i>Isatis tinctoria</i> L.)</i></p>
---	--



La matière et les rayonnements électromagnétiques peuvent interagir avec un échange d'énergie. La spectroscopie est considérée comme la science qui étudie le comportement de la matière devant les rayonnements électromagnétiques. Nous pouvons classer les spectroscopies selon différents critères : la nature des matériaux impliqués : atomique, moléculaire ...; la zone spectrale: Uv-VIS, IR, Micro-ondes ...; la nature des transitions: électronique, vibrationnel, spin nucléaire ..., par l'interaction entre matière et énergie: absorption, réflexion, émission ...; par le passage de l'énergie de la matière au champ électromagnétique et vice versa: émission, absorption ...

2. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie rayonnante qui a une double nature :

- a) En tant que fonction d'onde, formée par un composant électrique et magnétique, avec des oscillations sinusoïdales dans des plans perpendiculaires entre eux et perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. Les propriétés de l'onde sont liées à la vitesse de la lumière en :

$$c = \lambda \cdot \nu$$

D'où il résulte que :

$$\nu = c / \lambda$$

Où C , est la vitesse de la lumière, λ est la longueur d'onde et ν est la fréquence.

La longueur d'onde est considérée comme la distance entre deux points en phase dans les ondes adjacentes, mesurée le long de la ligne de propagation et la fréquence, le nombre d'ondes passant par un certain point dans l'unité de temps. La longueur d'onde λ est généralement exprimée en microns (μ), millimicrons ($m\mu$), angstrom (\AA) ou nanomètres (nm).

$$1 \mu = 1\,000 \text{ m}\mu = 1\,000 \text{ nm} = 10\,000 \text{ \AA} = 10^{-4} \text{ cm}$$

La fréquence est exprimée en s^{-1} ou en hertz, ce qui correspond à un cycle par seconde.

b) En tant que particule énergétique ou photons, dont l'énergie est :

$$E = h \cdot \nu$$

Où h est la constante de Planck. En remplaçant l'expression de la fréquence, $\nu = c / \lambda$, on trouve :

$$E = h (c / \lambda)$$

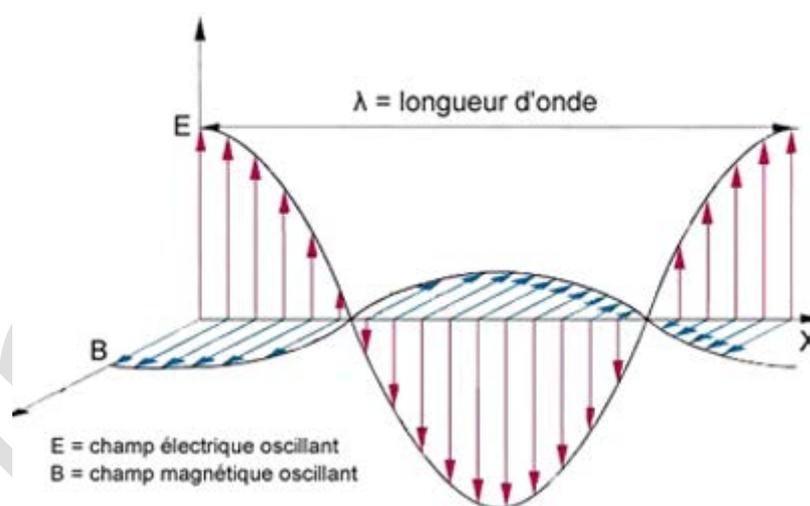
Nous concluons :

$$E = h \cdot c \cdot \nu$$

Où ν est le nombre d'onde par centimètre et est exprimé en cm^{-1} :

$$\nu = 1 / \lambda$$

Il s'ensuit que plus la longueur d'onde est grande, plus la fréquence est faible et moins l'énergie associée à cette onde.



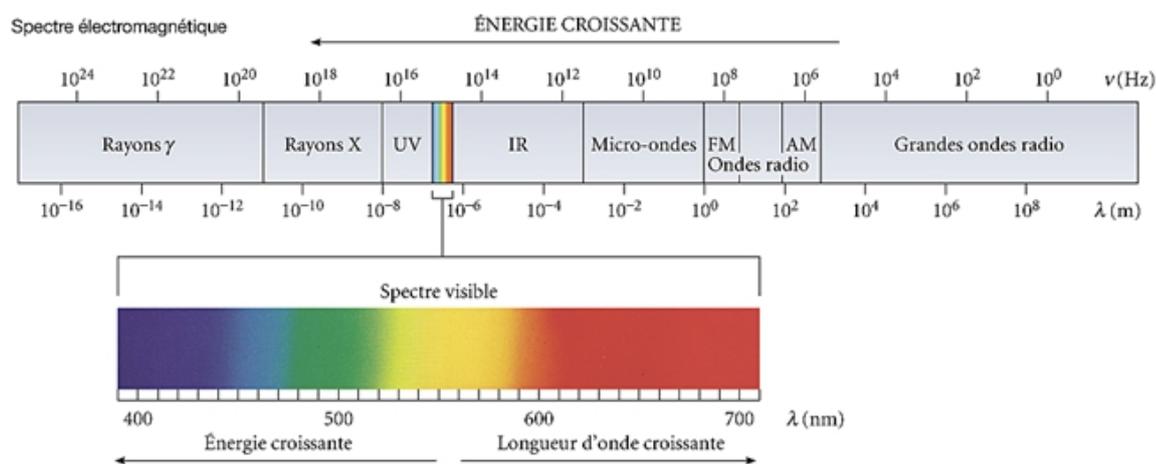
Onde électromagnétique.

Nous appelons le spectre électromagnétique dans l'ensemble de toutes les longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques. Les régions du spectre électromagnétique dans l'ordre croissant de la longueur d'onde et de l'énergie décroissante sont les rayons cosmiques, les rayons gamma, les rayons X, les ultraviolets, les visibles (Uv-VIS), les infrarouges (IR), les micro-ondes et la radio.

Le rapport de l'énergie à la fréquence nous permet de comprendre que l'énergie des photons augmente avec la fréquence et diminue avec la longueur d'onde. Par conséquent, les effets de différents types de rayonnement sur la matière sont expliqués en termes d'énergie de leurs photons. Le rayonnement Uv-VIS a un effet sur les électrons de liaison. Les énergies sont de l'ordre de 1 à 25 ev.

La zone du spectre électromagnétique Uv-Vis est divisée à son tour en :

- La région Uv lointain. Pour les longueurs d'onde comprises entre 10-200 nm.
- La région Uv proche. Pour les longueurs d'onde comprises entre 200 à 400 nm
- La région du Vis. Pour les longueurs d'onde comprises entre 400 à 780 nm.



1. L'ultraviolet lointain :

Pour les longueurs d'onde comprise entre 10 - 200 nm (énergie : 1200 à 600 kJ¹. mol⁻¹). Dans cette région, l'oxygène O₂ et le CO₂ de l'aire absorbent les radiations ; il en est de même le verre et le quartz. Les mesures nécessitent des appareils spéciaux : il faut opérer en atmosphère d'azote : ce type de spectroscopie n'est pas utilisable de manière courante.

2. L'ultraviolet proche :

Pour les longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm (énergie : 600 à 300 Kj.mol^{-1}). A ces longueurs d'onde le verre absorbe, mais l'air et le quartz sont transparents.



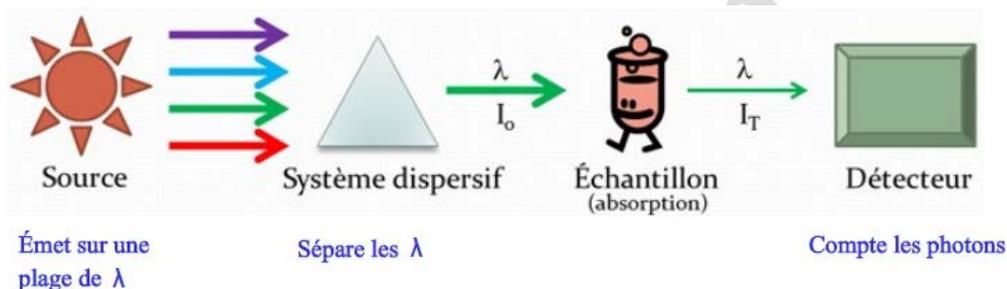
3. **Le visible :** pour les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, à ces longueurs d'onde le verre n'absorbe plus et cette zone sensiblement aux radiations détectées par l'œil humain.



3. Spectroscopie UV-Visible

Un schéma de principe d'un spectromètre typique est illustré dans la figure ci-dessous. Le fonctionnement de cet instrument est relativement simple. Un faisceau de lumière provenant d'une source de lumière visible et / ou UV est séparé en son composante de longueur d'onde par un rayon de prisme ou de diffraction. Chaque faisceau monochromatique (longueur d'onde unique) est divisé en deux faisceaux d'intensité égale par un dispositif à demi-miroir. Le faisceau d'échantillon, traverse un petit récipient transparent (cuve) contenant une solution du composé étudié dans un solvant transparent. L'autre faisceau, la référence, traverse une cuvette identique contenant uniquement le solvant. Les intensités de ces faisceaux de lumière sont ensuite mesurées par des détecteurs

électroniques et comparées. L'intensité du faisceau de référence, qui aurait dû avoir peu ou pas d'absorption de lumière, est définie par I_0 . L'intensité du faisceau d'échantillons est définie comme I_T . Pendant un court laps de temps, le spectromètre analyse automatiquement toutes les longueurs d'ondes du composant de la manière décrite. La région ultraviolette (UV) balayée est normalement de 200 à 400 nm, et la partie visible est de 400 à 800 nm.

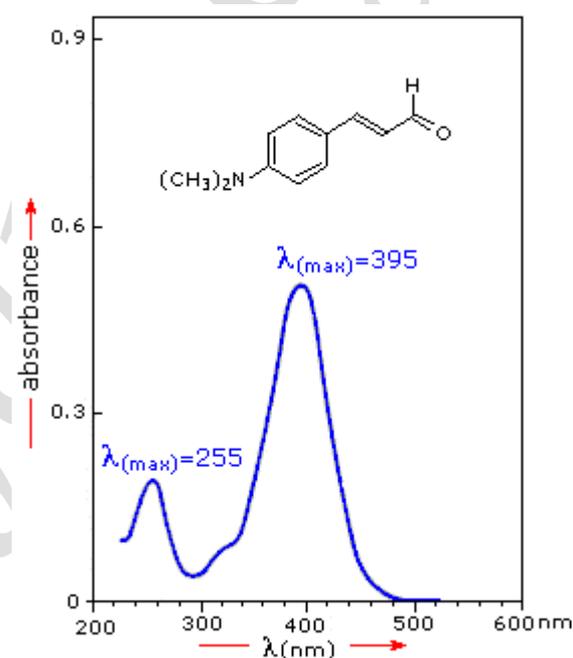


Si L'échantillon n'absorbe pas la lumière d'une longueur d'onde donnée, alors $I = I_0$. Cependant, si le composé de l'échantillon absorbe la lumière, alors I est inférieur à I_0 , et cette différence peut être tracée sur un graphique par rapport à la longueur d'onde. L'absorption peut être présentée comme transmittance ($T = I / I_0$) ou absorbance ($A = \log I_0 / I$). Si aucune absorption n'a eu lieu, $T = 1,0$ et $A = 0$. La plupart des spectromètres affichent l'absorbance sur l'axe vertical, et la plage habituellement observée est de 0 (100% de transmission) à 2 (1% de transmittance). La longueur d'onde de l'absorbance maximale est une valeur caractéristique, désignée par λ_{max} .



Différents composés peuvent avoir des maxima d'absorption et des absorbances très différentes. Les composés à absorption intensive doivent être examinés en solution diluée, de sorte que l'énergie lumineuse importante est reçue par le détecteur, ce qui nécessite l'utilisation de solvants complètement transparents (non absorbants). Les solvants les plus couramment utilisés sont l'eau, l'éthanol, l'hexane et le cyclohexane. Les solvants ayant des liaisons doubles ou triples, ou des atomes lourds (par exemple S, Br & I) sont généralement évités. Parce que l'absorbance d'un échantillon sera proportionnelle à sa concentration molaire dans la cuvette d'échantillon, une valeur d'absorption corrigée connue sous le nom d'absorbance molaire est utilisée lors de la comparaison des spectres de différents composés.

Exemple : Pour le spectre ci-dessous, une solution de 0,249 mg d'aldéhyde insaturé à 95% d'éthanol ($1,42 \cdot 10^{-5}$ M) a été placée dans une cuvette de 1 cm pour la mesure, $\epsilon = 36\ 600$ pour le pic de 395 nm et 14 000 pour le pic de 255 nm.

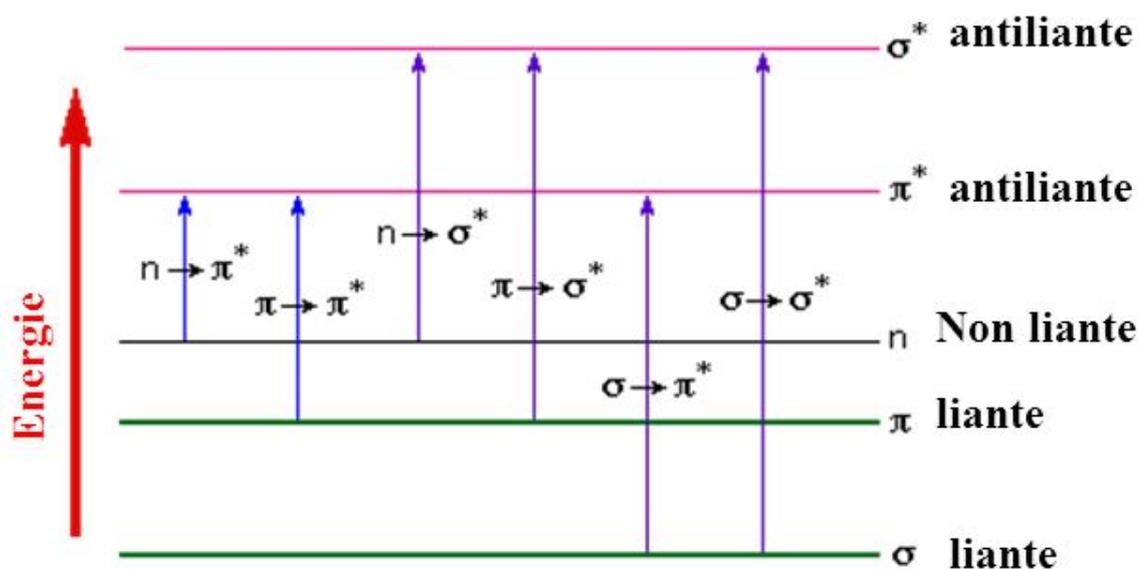


Spectre d'absorption UV-Visible

Pour comprendre pourquoi certains composés sont colorés et d'autres non, et pour déterminer le rapport de conjugaison à la couleur, nous devons effectuer des mesures précises de l'absorption de lumière à différentes longueurs d'onde dans et à proximité de la

partie visible du spectre. Les spectromètres optiques commerciaux permettent de réaliser ces expériences avec facilité, et habituellement examinent à la fois les parties ultraviolettes et visibles proches du spectre. La région visible du spectre comprend des énergies de photons de 36 à 72 kcal / mole, et la région ultraviolette proche, jusqu'à 200 nm, étend cette gamme d'énergie à 143 kcal / mole. Le rayonnement ultraviolet ayant des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm est difficile à manipuler et est rarement utilisé comme outil de routine pour l'analyse structurale.

Les énergies indiquées ci-dessus sont suffisantes pour exciter un électron moléculaire à une orbitale énergétique plus élevée. Par conséquent, la spectroscopie d'absorption réalisée dans cette région est parfois appelée "spectroscopie électronique". Un diagramme montrant les différents types d'excitation électronique qui peut se produire dans les molécules organiques est montré ci-dessous :



Parmi les six transitions décrites, seules les deux énergies les plus faibles sont obtenues par les énergies disponibles dans le spectre de 200 à 800 nm. En règle générale, la promotion électronique des électrons excités provient de l'orbitale moléculaire occupé le plus élevé (HOMO-OML) jusqu'à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO-OMAL), et l'espèce résultante est appelée un état excité.

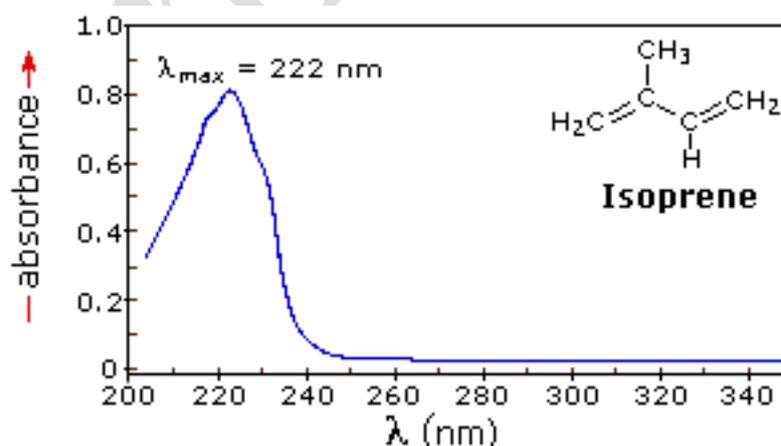
Lorsque les molécules d'un échantillon sont exposées à la lumière ayant une énergie qui correspond à une transition électronique possible dans la molécule, une partie de l'énergie

lumineuse sera absorbée lorsque l'électron est promu à une orbitale énergétique plus élevée. Un spectromètre optique enregistre les longueurs d'onde auxquelles se produit l'absorption, ainsi que le degré d'absorption à chaque longueur d'onde. Le spectre résultant est présenté sous la forme d'un graphe de l'absorbance (A) par rapport à la longueur d'onde, comme dans le spectre d'isoprène montré ci-dessous. Puisque l'isoprène est incolore, il n'absorbe pas dans la partie visible du spectre et cette région n'est pas affichée sur le graphe. L'absorbance varie généralement de 0 (sans absorption) à 2 (99% d'absorption), et est précisément définie dans le contexte de l'opération du spectromètre.

Si le spectre de l'isoprène ci-dessous a été obtenu à partir d'une solution diluée de l'hexane ($c = 4 * 10^{-5}$ moles par litre) dans une cuvette de l'échantillon de 1 cm, un calcul simple utilisant la formule :

$$A = \epsilon l C$$

Indique une absorption molaire de 20 000 à l'absorption maximale longueur d'onde. En effet, toute l'échelle d'absorbance verticale peut être changée en une échelle d'absorption molaire une fois que cette information sur l'échantillon est en main. En cliquant sur le spectre, cela affichera cette variation dans les unités



4- Transitions électroniques :

Elles correspondent pour chacune d'elles au passage d'un électron d'une orbitale liante à une orbitale antiliante et donne lieu à une absorption d'énergie sous forme d'une radiation

lumineuse d'une longueur d'onde déterminée il est évident que l'environnement (nature des groupements substituants portés par les atomes impliqués) aura un retentissement plus ou moins important sur les niveaux énergétiques correspondant à cette transition.

Il est nécessaire de rappeler la signification des principaux termes utilisés dans la spectroscopie UV-Vis

4.1 Groupements chromophores

La présence de bande est liée à l'existence d'absorption UV-Vis de certains groupements fonctionnels dits groupements chromophores (groupements insaturés covalents responsables de l'absorption) dans la molécule. Ils sont caractérisés par la présence constante dans leurs structures de liaisons multiples, le tableau ci-dessous indique quelques chromophores, leur λ_{\max} , leur intensité et le solvant utilisé pour la mesure de ces paramètres.

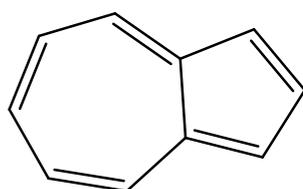
chromophore	exemple	λ_{\max} nm	ζ	solvant
C=O Aldéhyde	Acétaldéhyde	290	17	Hexane
C=O Cétone	Acétone	279	15	Hexane
COOH	Acide acétique	208	32	Ethanol
CO ₂ R	Acétate d'éthyle	211	57	Ethanol
CONH ₂	Acétamide	178	9500	Hexane
		220	63	Eau
Ethylénique	Oct-1-ène	177	12600	Heptane
Alcyne	Oct-2-yne	178	10000	Heptane
Aromatique	benzène	255	215	Hexane

4.2 La conjugaison

La présence d'un seul chromophore n'amène pas obligatoirement l'apparition de bandes dans le visible voire dans l'uv proche. Lorsque dans une même molécule coexistent deux

chromophores isolés, on constate que les caractéristiques d'absorption participent d'un simple effet d'additivité.

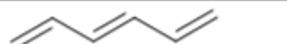
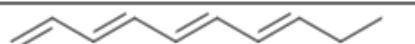
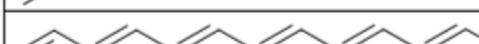
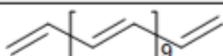
Par contre, le voisinage de deux ou plusieurs chromophores conduit à un rapprochement des niveaux électroniques. On dit qu'il y a conjugaison. Ainsi le buta-1,3-diène absorbe vers 210 nm alors que l'éthylène absorbe vers 190 nm. Le tétradécahexa-2,4,6,8,10,12-ène qui comporte six double liaisons conjuguées absorbe dans le visible (> 390nm) la couleur perçue est toujours complémentaire de la radiation absorbée. Par exemple l'azulène qui a absorbe dans le rouge-orange ($\lambda = 696 \text{ nm}$). Apparaît bleu foncé.



Structure de l'azulène

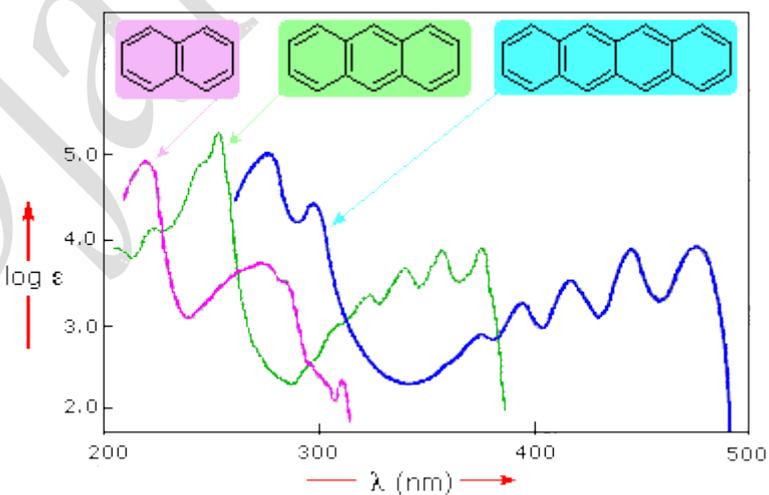
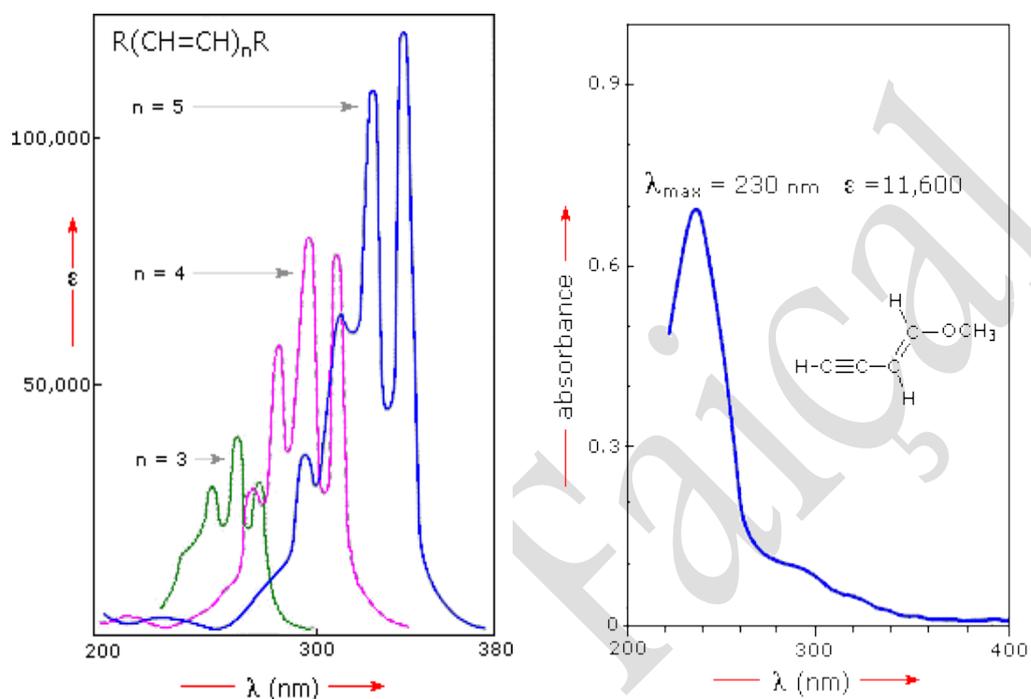
L'enchainement d'insaturation entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons de se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'Énergie.

Évolution du maximum d'absorption des polyènes en fonction du nombre n de liaisons conjuguées.

polyène	n	λ_{max} (nm)	couleur perçue
	1	165	incolore
	2	217	incolore
	3	268	incolore
	4	304	incolore
	5	334	incolore
	6	364	incolore
	7	405	Jaune-vert
	8	440	Jaune
	11	485	Jaune-orangé

Les conjugaisons peuvent avoir non seulement entre les doubles liaisons, mais encore entre liaisons multiples de toute origine.

Il faut remarquer que la conjugaison non seulement déplace la bande d'absorption vers le visible mais encore augmente le coefficient d'extinction molaire



4.3 Groupements auxochromes

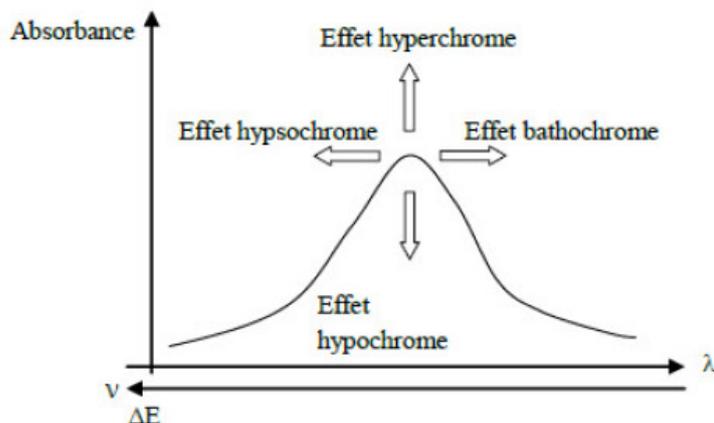
A côté des chromophores, on distingue certains atomes comme les halogènes, ou groupement d'atomes comme les restes amino, hydroxyle qui contiennent des électrons moins mobiles que ceux des chromophores et qui, sans être eux-mêmes absorbant dans l'uv ont pour effet d'amplifier ou diminuer l'absorption des chromophores. On les appelle groupements auxochromes. Leur action dépend de la position par rapport à celle du chromophore et s'effectue par des effets d'induction électronique statiques ou de résonance électronique.

4.4 Effet Bathochrome

L'effet bathochrome correspond à un déplacement du maximum d'absorption d'une bande vers des longueurs d'onde plus grandes alors que le phénomène inverse correspondant à un effet hypsochrome.

4.5 Effet Hyperchrome

L'effet hyperchrome correspond à l'augmentation du coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption alors que l'effet hypochrome correspond à l'effet inverse.



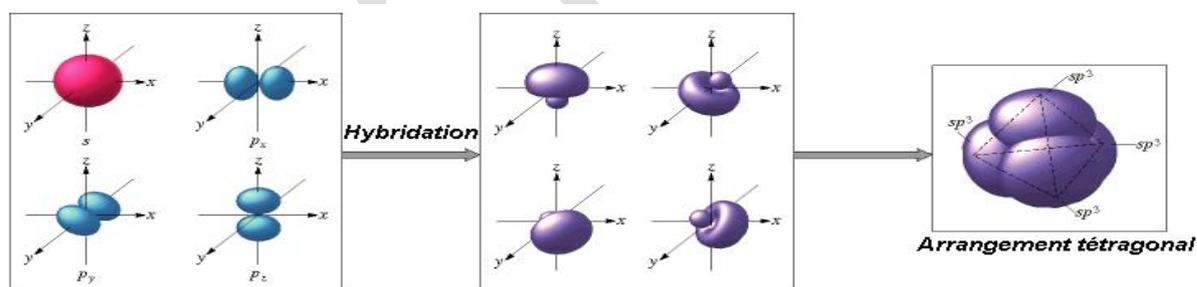
4.6 Electron liants

Bien que cette étude soit applicable à toutes les liaisons covalentes appartenant à la chimie minérale ou organique, une étude développée prend l'exemple de deux (2) atomes de carbone, constituants essentiels de la majorité des molécules d'intérêt thérapeutique ou biologique, la notion d'hybridation (Pauling) permet de considérer que les liaisons de

l'atome de carbone correspondent à des orbitales mixtes (hybrides) provenant de la fusion des orbitales.

a) Molécules saturées

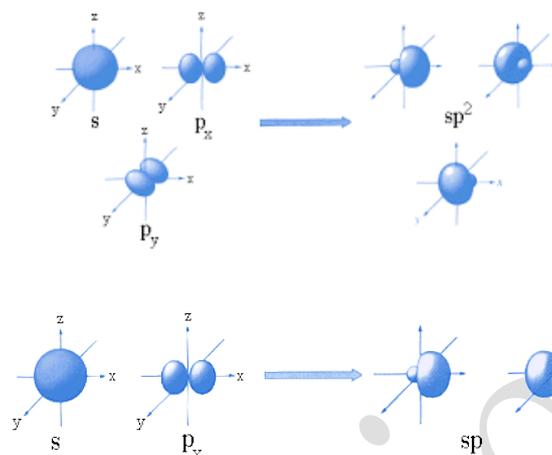
Dans ces molécules les atomes de carbone s'unissent à quatre atomes, les liaisons étant équivalentes, les quatre orbitales sont elles mêmes équivalentes : il y a hybridation de l'orbitale S avec les orbitales P (hybridation tétragonale SP^3). Ces orbitales correspondent à la mise en commun de deux électrons provenant de chacun des atomes concernés par cette liaison. L'angle de valence est de $109^\circ,28$ et le recouvrement des orbitales atomiques est excellent, il en résulte que le niveau énergétique est très bas et que la liaison dite σ est très stable. Pour faire passer un électron σ de son orbitale liante (état fondamental) au niveau excité (orbitale anti liante), l'énergie mise en œuvre doit être donc très importante : la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très énergétique et par conséquent, correspond à une longueur d'onde relativement basse. On admet que généralement pour la liaison C–C ou C–H le maximum d'absorption se situe aux environs de 130 nm (uv lointain). Cette transition n'est pas exploitable en analyse courante.



b) Molécules insaturées

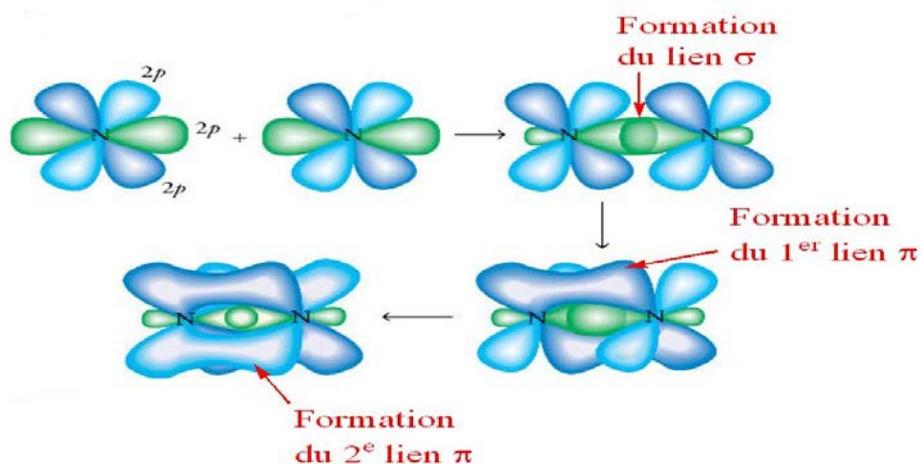
Dans ces molécules l'atome de carbone peut s'unir seulement aux atomes (double liaison) ou à deux atomes (triple liaisons) dans le premier cas l'orbitale S s'hybride avec deux orbitales P (hybridation trigonale SP^2) selon un mécanisme comparable à celui décrit pour l'hybridation SP^3 en donnant trois liaisons σ . La différence essentielle réside dans le fait que ces trois liaisons sont situées dans un même plan et que les angles de valence sont de 120° . Le recouvrement des orbitales atomiques est bon : pour les trois liaisons σ le maximum d'absorption est comparable au précédent. La 3^{ème} orbitale est pure : elle est située selon un axe perpendiculaire au plan formé par les axes des orbitales précédentes.

Le recouvrement des orbitales P (de deux atomes de carbone voisins) dans le cas d'une liaison C=C est médiocre.



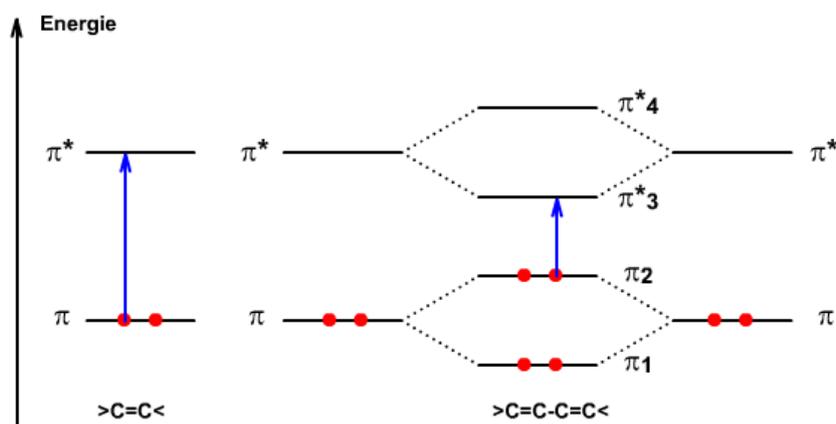
Le niveau énergétique de cette liaison π est plus élevé que celui d'une liaison σ . La stabilité de la liaison π est moins grande que celle de la liaison σ .

Pour faire passer un électron π de son orbitale liante à une orbitale anti liante, l'énergie à mettre en œuvre est plus faible que celle mentionnée pour la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$. L'énergie correspondant au premier niveau π^* est plus faible que celle du niveau excité σ . La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est moins énergétique que la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$, le maximum d'absorption se situe à des longueurs d'onde plus grandes. Pour une double liaison isolée en admet que celui-ci se trouve à environ 170 nm.

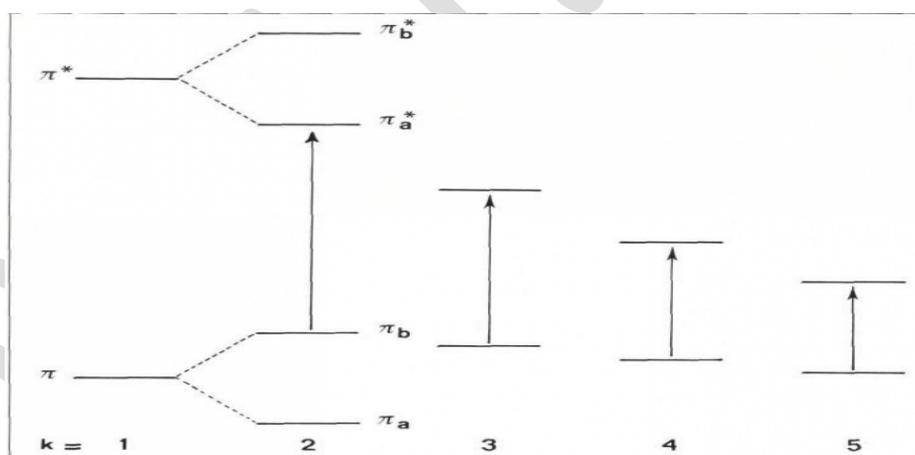


Lorsqu'une molécule possède plusieurs doubles liaisons non conjuguées, l'effet de la résonance est négligeable du point de vue spectroscopique. Dans le cas où les doubles

liaisons sont conjuguées il apparaît une délocalisation électronique et l'effet de résonance est important. La conjugaison entraîne une modification importante en spectroscopie uv-vis. Il est admet qu'une double liaison conjuguée sur un dérivé éthylénique entraîne un effet Bathochrome d'environ 30 à 50 nm.



Effet de la conjugaison



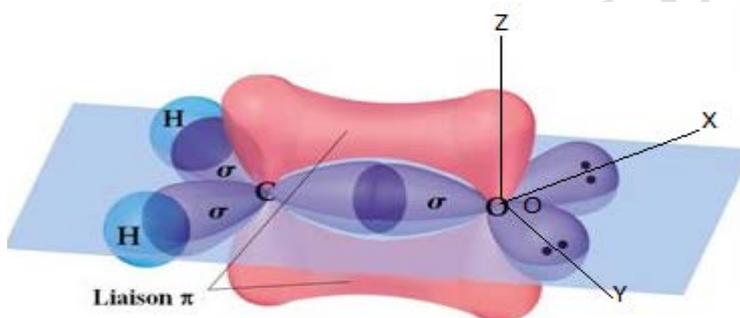
c) Dérivés aromatiques

Dans le benzène il existe trois doubles liaisons conjuguées et par conséquent 6 orbitales π possibles, 3 à l'état fondamentales et 3 à l'état excité. Il en résulte 3 transitions possibles correspondant au bandes dont les maximums d'absorption sont les suivants :

- a) 183 nm et $\xi = 47000$, b) 207 nm et $\xi = 7000$, c) 264 nm et $\xi = 220$.

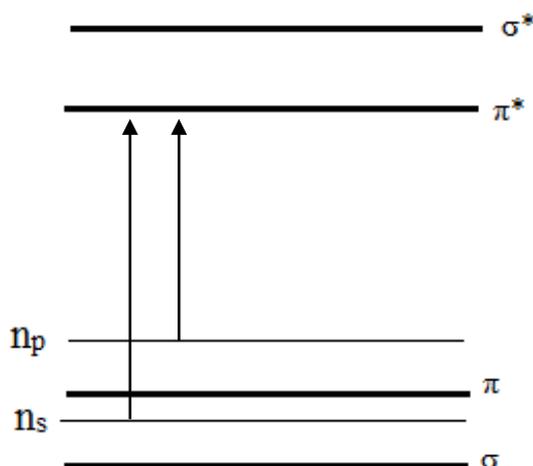
4.7 Electron non liants

Une molécule organique peut contenir des hétéroatomes possédant un ou plusieurs doublet électronique libre. Dans Le cas de l'oxygène il existe deux doublets électroniques libres : ceux-ci sont des électrons S et P non hybridés dont les orbitales ont des axes perpendiculaires à celui de l'orbitale π . L'exemple le plus simple est celui de formaldéhyde (HCHO), dans cette molécule les électrons σ assurent les liaisons C-H et une liaison C-O, l'autre liaison C-O est assurée par des électrons π . Les électrons des doublets libres appelés électrons n, ont des orbitales qui ont pour axes respectivement (ox) pour les électrons S, symbolisés n_s et (oy) pour les électrons P, symbolisés n_p .



A partir des électrons n, quatre transitions sont théoriquement possibles :

$n_s \rightarrow \pi^*$, $n_s \rightarrow \sigma^*$, $n_p \rightarrow \pi^*$, $n_p \rightarrow \sigma^*$, la transition la moins énergétique correspond à la transition $n_p \rightarrow \pi^*$ (la longueur d'onde 270-280 nm).



5. Loi de Beer-Lambert

5-1 Historique :

La colorimétrie visuelle est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse. Déjà appliquée du temps des grecs et des romains, elle commence à prendre un caractère scientifique avec Pierre Bouguer (France, 1698 – 1758) qui en 1729 énonce que l'intensité lumineuse décroît de manière exponentielle avec l'épaisseur du matériau traversé. Sa méthode repose uniquement sur des considérations géométriques.

En 1760, Johann Heinrich Lambert (Suisse, 1728 - 1777) reprend cet énoncé et le traduit de

Manière plus mathématique : « le logarithme de la diminution de lumière est égal au produit de son opacité par son épaisseur. » Il fait une démonstration qui ressemble aux notations plus proche de l'époque a celle faite dans le paragraphe suivant. Il étudie des matériaux solides comme des verres. Plus tard, August Beer (Allemagne, 1825 – 1863) s'intéresse aux solutions et établit en 1852 une relation de proportionnalité entre la concentration et l'absorbance.



Pierre Bouguer

Johann Heinrich Lambert

5.2 Démonstration mathématique

La loi exprime que la diminution de l'intensité (donc du nombre de photons) d'une radiation monochromatique est proportionnelle au nombre de particules (atomes ou molécules) qui absorbent, soit $\frac{dI}{dn} = -kI$, ou dI est l'intensité lumineuse absorbée à partir d'une valeur I de l'intensité, par l'augmentation dn du nombre de particules absorbantes. K est une constante.

Par intégration entre les limites : I_0 intensité initiale et I intensité finale

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \int_0^N dn$$

Ou bien

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kN$$

N est le nombre de molécules ayant absorbé, pour un rayon lumineux de section égale à l'unité. Pour une section de surface s l'équation devient

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k'N_s$$

La quantité N_s exprime le nombre de particules ayant réalisé l'absorption. Il est plus classique de faire appel pour déterminer ce nombre à la concentration et à l'épaisseur traversée par la lumière.

$$\log \frac{I}{I_0} = -k''lc$$

Comme toujours, on passe aux logarithmes décimaux

$$\log \frac{I_0}{I} = A = Elc$$

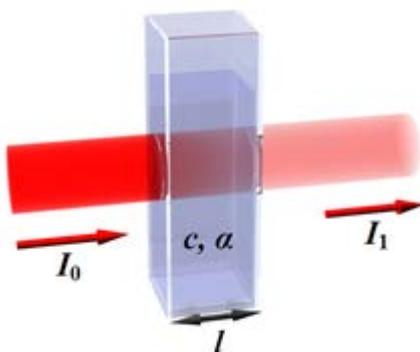
L'inversion du rapport $\frac{I_0}{I}$ a pour but de supprimer le signe négatif. A est nommé *extinction*, *absorbance*, ou *densité optique*. Le rapport $\frac{I}{I_0}$ est la transmission (transmittance). Il est souvent exprimé en transmission pour cent : $100 \frac{I}{I_0}$.

E est le coefficient d'extinction ou absorptivité (indice d'absorbance). Il est exprimé pour une concentration de 1‰ et une longueur de 1 cm.

La pharmacopée française utilise également une expression dans laquelle la concentration est exprimée en gramme pour cent, on a alors le coefficient $E_{1cm}^{1\%}$

En fin pour tenir compte du poids moléculaire M on utilise l'absorptivité molaire ou

coefficient d'extinction molaire ϵ : $\epsilon = \frac{A \cdot M}{l \cdot c}$



$$A = \epsilon l c$$

$$A = -\log T$$

$$T = 10^{-A}$$

$$A = 0 \rightarrow T = 100 \%$$

$$A = 1 \rightarrow T = 10 \%$$

$$A = 2 \rightarrow T = 1 \%$$

$$A = 3 \rightarrow T = 0.1 \%$$

Meilleure lecture de A est comprise entre 0-2, par ce que les valeurs correspondantes de T , sont comprises entre 100 et 1 %.

Note importante : la loi est une loi limite à "dilution infinie et interactions nulles". La linéarité est perdue aux concentrations élevées (absorbances élevées). La tolérance de non linéarité sera à établir au cas par cas par l'utilisateur pour chacun de ses couples instrument/substance.

5-3 Limitations et déviations de la loi de Beer-Lambert

a) Limitation réelle

La loi de Beer-Lambert capable de décrire le comportement d'absorption de solution contenant des quantités relativement faibles de solutés dissoutes dans celle-ci (<1 mM). Lorsque la concentration de l'analyte dans la solution est élevée (> 10 mM), l'analyte commence à se comporter différemment en raison des interactions avec le solvant et

d'autres molécules de soluté et parfois même en raison des interactions de liaison hydrogène.

À des concentrations élevées, les molécules de soluté peuvent provoquer une distribution de charge différente sur leurs espèces voisines dans la solution. Puisque l'absorption UV-visible est un phénomène électronique, des concentrations élevées pourraient entraîner un déplacement de la longueur d'onde d'absorption de l'analyte. Parfois, même les concentrations d'électrolyte (telles que celles présentes dans les tampons) jouent un rôle important dans la modification des distributions de charge et affectent l'absorbance UV-visible. Certains grands ions ou molécules montrent des écarts même à de très faibles concentrations. Par exemple l'absorptivité du bleu de méthylène à 436 nm ne permet pas d'observer la loi de Beer Lambert, même à des concentrations aussi faibles que 10 μM .

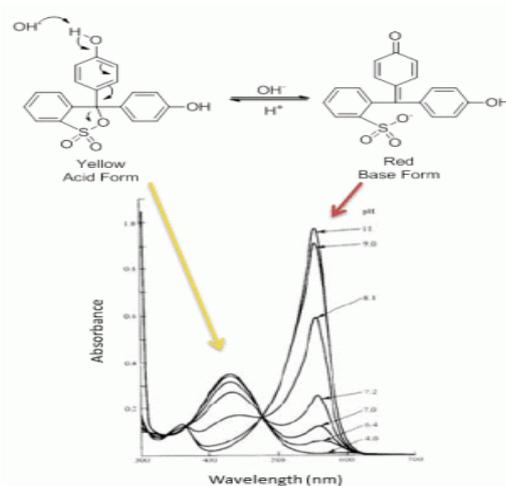
Des concentrations élevées en analyte peuvent également modifier l'indice de réfraction (η) de la solution, ce qui pourrait à son tour affecter l'absorbance obtenue. Si l'ajout de soluté provoque un changement significatif de l'indice de réfraction de la solution, une correction de la formule de Beer Lambert peut être effectuée comme suit :

$$A = \epsilon bc (\eta^2 + 2)^2$$

Cette correction normalement, n'est pas requise en dessous des concentrations de 10 mM.

b) Écarts chimiques

Les écarts chimiques se produisent en raison d'un phénomène chimique impliquant les molécules d'analyte en raison de l'association, la dissociation et l'interaction avec le solvant pour produire un produit avec différentes caractéristiques d'absorption. Par exemple, le rouge de phénol subit une transformation de résonance lorsqu'il passe de la forme acide (jaune) à la forme basique (rouge). En raison de cette résonance, la distribution électronique des liaisons de la molécule change avec le pH du solvant dans lequel elle est dissoute. Puisque la spectroscopie UV-visible est un phénomène lié aux électrons, le spectre d'absorption de l'échantillon change avec le changement de pH du solvant.



c) Écarts instrumentales

- ***A cause de la radiation polychromatique***

La loi de Beer-Lambert est suivie lorsqu'il existe une source de radiation monochromatique. En pratique, cependant, il est courant d'utiliser une source de rayonnement polychromatique avec une distribution continue des longueurs d'onde avec un filtre ou une unité de réseau (monochromateurs) pour créer un faisceau monochromatique à partir de cette source. Par exemple, considérons une molécule ayant des absorptivités molaires ϵ' et ϵ'' aux longueurs d'onde λ' et λ'' . L'absorbance (A_m) pour une telle espèce peut être calculée comme :

$$A_m = \log \frac{(I_0' + I_0'')}{(I_0' 10^{-\epsilon'bc} + I_0'' 10^{-\epsilon''bc})}$$

Équation pour calculer l'absorbance d'un échantillon avec une source de lumière polychromatique.

- ***A cause de la présence de rayonnement parasite***

Le rayonnement parasite ou le rayonnement diffusé est défini comme le rayonnement de l'instrument qui est en dehors de la bande de longueur d'onde nominale sélectionnée. Habituellement, la longueur d'onde du rayonnement parasite est très différente de la bande de longueur d'onde sélectionnée. Il est connu que le rayonnement sortant d'un monochromateur est souvent contaminé par des quantités infimes de rayonnement dispersé ou parasite. Habituellement, ce rayonnement est dû à la réflexion et à la diffusion par les surfaces des lentilles, des miroirs, des grilles, des filtres et des fenêtres. Si l'analyte absorbe

à la longueur d'onde du rayonnement parasite, on observe une déviation de la loi de Beer-Lambert similaire à l'écart dû au rayonnement polychrome.

- *A cause de cellules ou de cuvettes non concordantes*

Si les cellules contenant l'analyte et les solutions témoins ont des longueurs de trajet différentes, ou des caractéristiques optiques inégales, il est évident qu'il y aurait un écart observé dans la loi de Beer-Lambert. Dans de tels cas, quand une courbe d'absorbance par rapport à la concentration est faite, la courbe aura une ordonnée à l'origine k et l'équation sera définie comme suit : $A = \epsilon bc + k$

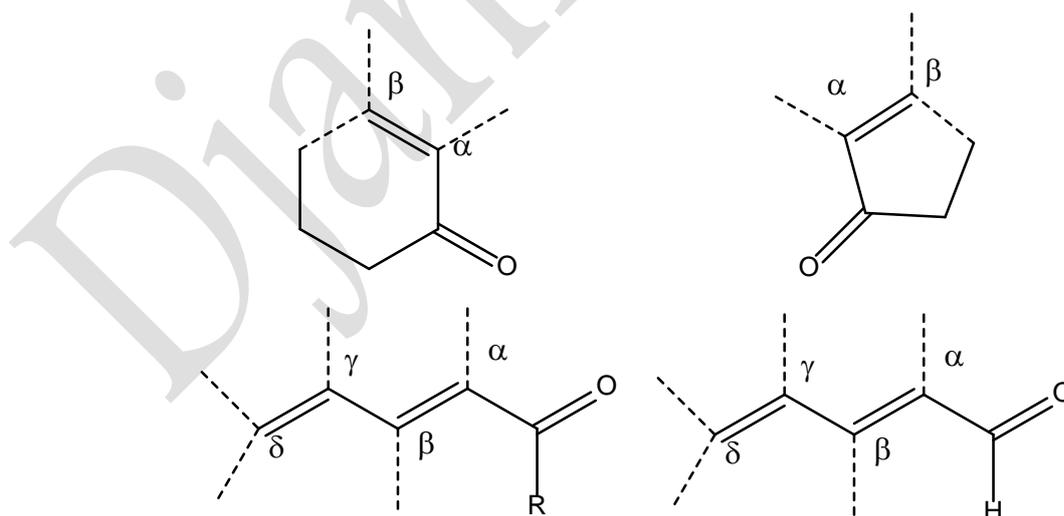
Dans l'instrument d'aujourd'hui, ce problème n'est généralement pas observé, mais s'il est présent, une régression linéaire appropriée pour quantifier cet écart doit être faite.

6. Règles de Woodward, Fieser et Scott

Dans la série des composés insaturés, Woodward a donné des règles empiriques qui, à la condition que les molécules ne présentent pas une structure trop complexe, et que les tensions ne soient pas trop importantes ; permettent dans de bonnes conditions de prévoir à quelle longueur d'onde se trouvera le maximum d'absorption d'un composé.

A partir d'une molécule type, affecté d'une longueur d'onde de base, le calcul s'effectue en ajoutant des incréments variables selon les groupements fonctionnels substituants.

6.1 Cétones, aldéhydes acide carboxyliques et esters insaturés



Cétone α - β .. insaturée acyclique ou sur un cycle à 6 C, $\lambda^{\text{base}} = 215 \text{ nm}$.

Aldéhyde α - β .. insaturé, $\lambda^{\text{baes}} = 210 \text{ nm}$.

Cétone α - β .. insaturée sur un cycle à 5 C....., $\lambda^{\text{base}} = 205 \text{ nm}$.

Acides et esters α - β .. insaturée $\lambda^{\text{base}} = 195 \text{ nm}$.

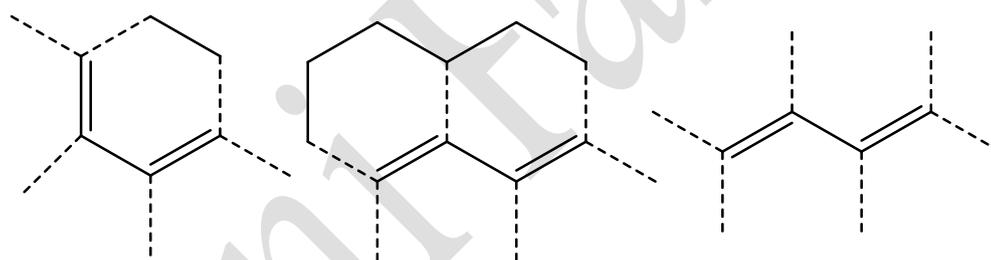
Les incréments :

- Double liaison conjuguée supplémentaire.....+30 nm
- Par reste alcoyle ou de cycle :
 - En α +10 nm
 - En β +12 nm
 - En γ ou plus loin.....+18 nm
- Groupements auxochromes
 - OH
 - En α +35 nm
 - En β +30 nm
 - En γ +50 nm
 - OAcétyle.....
 - En α , β ou δ +6 nm
 - OCH₃.....
 - En α +35 nm
 - En β +31 nm
 - En γ +17 nm
 - En δ +31 nm
 - SR (β).....+85 nm
 - NR₂ (β).....+95 nm
 - Cl.....
 - En α +15 nm
 - En β +12 nm
 - Br.....
 - En α +25 nm
 - En β +30 nm
 - Double liaison exocyclique+5 nm
 - Supplément pour l'homoannularité d'un diène+39 nm

Facteur de correction pour les cétones

Facteur de correction	
Solvant	Correction (nm)
Ethanol	0
Méthanol	0
Eau	-8
Chloroforme	+1
Dioxane	+5
Ether	+7
Hexane	+11
Cyclohexane	+11

6.2 Diènes conjugués

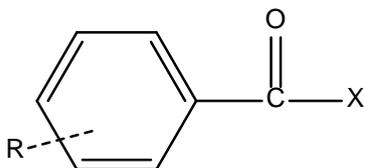


Absorption de base du diène } Hétéroannulaire ou aliphatique.....214 nm
 Homoannulaire.....253 nm

Incréments

- Reste alkyl ou portion de cycle+5 nm
- Double liaison exocyclique+5 nm
- Double liaison supplémentaire conjuguée.....+30 nm
- O-R+6 nm
- Br, Cl +5 nm
- NR₂.....+60 nm
- S-R.....+30 nm
- OCO-méthyl ou OCO-phényle+0 nm

6.3 Dérivés carbonyles conjugués au benzène



Absorption de base :

- X = alcoyle ou cycle246 nm
- X = H250 nm
- X = OH ou OR230 nm

Incréments pour un substituant R' sur un cycle

R'	para	Ortho ou meta
alcoyle ou cycle	10	3
OH ou O-alcoyle ou O-cycle	25	7
O ⁻	78	m 20 / O 11
Cl	10	0
Br	15	2
NH ₂	58	13
NHCOCH ₃	45	20
NHCH ₃	73	-
N(CH ₃) ₂	85	20

7.Applications

Les applications de la spectroscopie ultraviolette sont nombreuses, et la littérature est riche en exemples. Cependant il est nécessaire de rappeler, quelques notions importantes avant de décrire ces applications.

- **Solvant**

Chaque solvant possède un groupement fonctionnel qui entraîne un spectre caractéristique de celui-ci. Le spectre d'une solution d'une substance à étudier dans ce solvant va être la résultante des spectres du solvant et du soluté.

Il est évident qu'en réglant l'appareil sur le solvant pur, il est possible d'éliminer l'interférence de celui-ci. Cependant, même si possible l'extinction molaire du solvant est faible, l'extinction due à celui-ci est importante et il est nécessaire d'élargir les fentes de l'appareil pour obtenir une intensité lumineuse suffisante. Il en résulte une sélectivité d'autant moins bonne.

Pour cette raison, en fonction du maximum d'absorption, un solvant donné ne peut être utilisé au-dessous d'une longueur d'onde donnée.

Les limites d'utilisation des solvants usuels sont rassemblées dans le tableau suivant :

solvant	Limite (nm)
Eau	205
Méthanol	210
Ethanol	210
Ether	210
Acétonirile	210
Cyclohexane	210
Méthylcyclohexane	210
Butanol	210
Isopropanol	210
2,2,4-triméthylpentane	210
Tétrahydrofurane	210
Dichlorométhane	235

Dichloro-1,2 éthane	235
Chloroforme	245
Tétrachlorure de carbone	265
N,N-diméthylformamide	270
Benzène	280
Tétrachloroéthylène	290
pyridine	305
Acétone	330
Tribromométhane	360
Nitrométhane	380

Le plus souvent les substances observées sont en solution dans un solvant. On distingue schématiquement deux types de solvants : les polaires et les apolaires. Les polaires et notamment ceux qui sont capables de contracter des liaisons hydrogène s'associent aux composés observés. Il en résulte une modification dans la position et dans l'intensité des bandes qui peut indirectement conduire à leur identification.

Pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$ il y a un déplacement vers les courtes longueurs d'onde « vers le bleu » de la bande d'absorption lorsque l'on passe d'un milieu apolaire à un milieu polaire. Ceci est dû à un abaissement du niveau énergétique de l'état fondamental lié à l'association du solvant polaire aux électrons n libres.

Pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ on constate un déplacement vers les hautes longueurs d'onde « vers le rouge » car dans ce cas les molécules responsables de ces transitions présentent un état excité plus polaire que leur état fondamental et donc plus solvato, d'où abaissement de l'énergie de l'état excité.

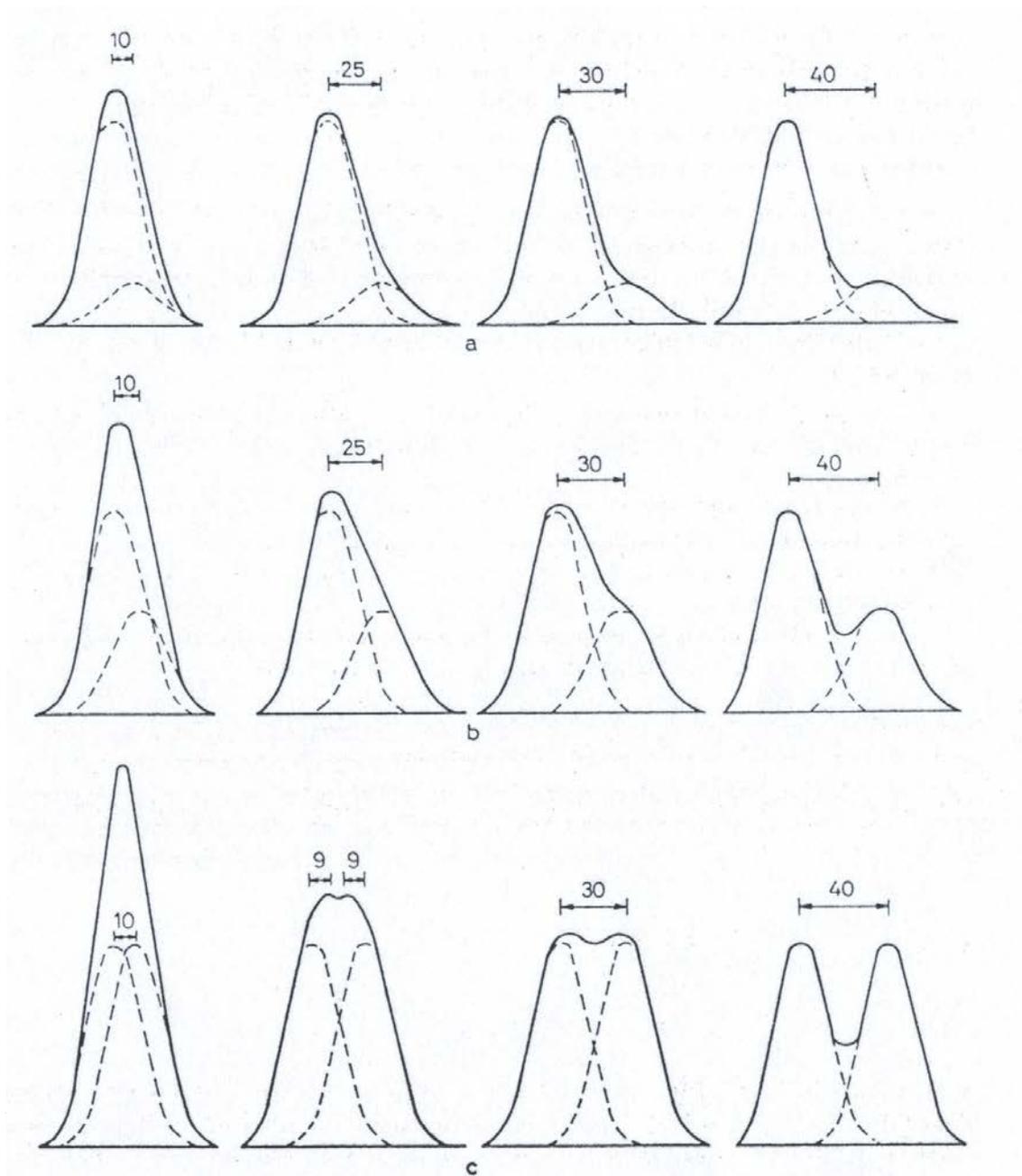
Ces considérations permettent d'identifier simplement les transitions : pour chaque bande spectrale on compare la position en milieux apolaire et polaire. Les bandes liées à une transition $n \rightarrow \pi^*$ sont déplacées en milieu polaire « vers le bleu », les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ le sont « vers le rouge ».

- **Chevauchement des bandes**

Un composé plurifonctionnel peut posséder plusieurs bandes, ou un composé contenant des impuretés peut présenter plusieurs bandes. L'importance relative de celles-ci conditionne l'aspect du spectre.

Chromophore	Longueur d'onde au maximum	Log ϵ
C=C	190	3.5
(C=C) ₂	220	4.2
(C=C) ₃	260	4.6
(C=C) ₄	290	4.8
COOH	210	1.6
C=C	180	< 2
CONH ₂	210	2.2
C=N	190	3.7
C≡N	170	< 2
C=O	280	1.3
C=S	330	1.0
N=N	370	1.2
O=N	660	1.3
NO ₂	270	1.2
ON=O	370	1.7
ONO ₂	270	1.2

Si les deux bandes ont des maximums à des longueurs d'onde très voisines et des intensités très différentes, la bande la plus intense masquera totalement la bande la plus faible. Inversement, si les deux bandes ont des intensités voisines et des maximums à des longueurs d'onde suffisamment différentes les 2 maximums seront visibles.



7.1 contrôle de pureté

La spectroscopie ultraviolette peut être utile dans le contrôle de la purification d'une substance.

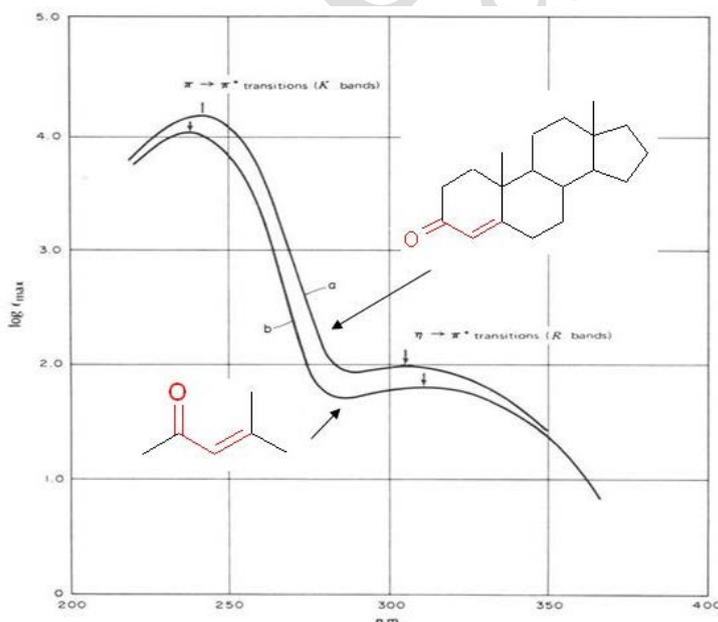
- a) Si le composé est transparent et si l'impureté à recherche absorbe, l'extinction décroît en fonction de l'augmentation de la pureté. Le composé pur doit être

transparent. Il faut utiliser des cellules épaisses (de 4 à 10 cm). Par exemple, on peut rechercher le benzène dans l'éthanol, ou dans le cyclohexane, ou le sulfure de carbone dans le tétrachlorure de carbone.

- b) Si le composé n'est pas transparent, et si l'impureté à rechercher n'absorbe pas ou absorbe peu, il suffit de déterminer le coefficient d'extinction molaire. Le coefficient augmente au cours de la purification et est maximum pour le composé pur.

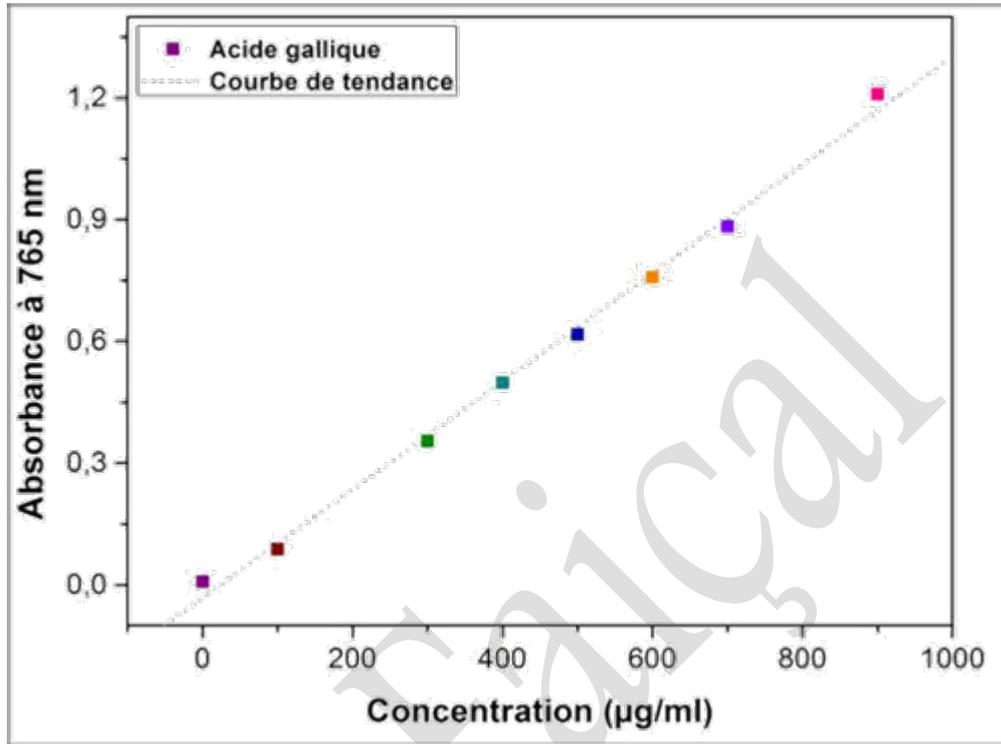
7.2 Identification et détermination de structures

L'identification d'un composé peut être faite par étude du spectre (maximum, épaulement) mais il est évident que cette technique est peu précise et en général il est préférable à l'heure actuelle de s'adresser à d'autres méthodes. Cependant la spectrométrie ultraviolette donne de bons résultats si le composé à étudier a un spectre à structure fine. Dans la détermination des structures, l'application des règles de Woodward peut conduire à des renseignements intéressants.



7.3 analyse quantitative

La spectroscopie ultraviolette est très largement utilisée en analyse pharmaceutique, car c'est une méthode rapide et précise. Il est recommandé d'opérer comparativement à une gamme d'étalonnage préparée avec une substance étalon. En absence des substances étalons le calcul peut se faire à partir du coefficient d'extinction molaire.



Annexes

Djani Falçal

Exercices

Exercice 1 :

Calculer l'énergie de (a) un photon de 5.3 \AA et (b) un photon de 530 nm (dans le visible).

Exercice 2 :

Calculer la fréquence en hertz, l'énergie en joule et en eV d'un photon de rayonnement X dont la longueur d'onde vaut 2.70 \AA .

Exercice 3 :

Calculer la fréquence en hertz, le nombre d'onde, l'énergie en joule et en KJ/mol associé à la bande d'absorption vibrationnelle d'une cétone aliphatique de longueur d'onde égale à $5.715 \mu\text{m}$.

Exercice 4 :

Transformer en pourcentage de transmittance les absorbances suivantes : 0.918, 0.379, 0.261, 0.485, 0.601.

Exercice 5 :

Transformer en absorbance les données suivantes de transmittance : 25.5%, 3.58%, 32.8%, et 53.8%.

Exercice 6 :

Calculer le pourcentage de transmittance de solution dont l'absorbance est le double de celle des solutions de l'exercice 4.

Exercice 7 :

Calculer l'absorbance des solutions dont la transmittance vaut la moitié de celle des solutions de l'exercice 5.

Exercice 8 :

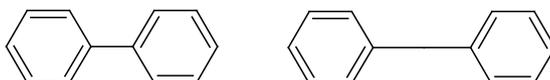
La transmittance d'une solution contenant 3.75 mg/100 ml de A (220 g/mol) est égale à 39.6% en cellule de 1.5 cm à 480 nm . Calculer le coefficient d'absorption molaire de A.

Exercice 9 :

Si on doublait la concentration d'un échantillon donné, quel en serait l'effet sur l'absorbance A ? Quel en serait l'effet sur le coefficient d'extinction molaire ϵ ?

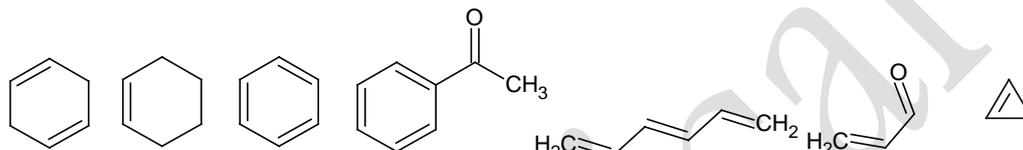
Exercice 10 :

Selon vous, lequel des composés aromatiques suivants absorbera à la plus grande Longueur d'onde ?



Exercice 11 :

Parmi les systèmes suivants, lequel représente un système conjugué ?



Exercice 12 :

On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 mol. L^{-1} . On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(l)$ pour une solution de sulfate de cuivre.

La largeur de la cuve est de 1 cm .

On obtient le tableau suivant :

C (mol.L^{-1})	0.20	0.10	0.050	0.020	0.010	0.0050
A	0.601	0.302	0.151	0.060	0.031	0.016

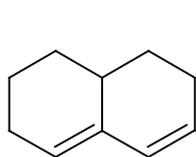
1. Faire un schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.
2. Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde ?
3. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
4. Déterminer le coefficient d'absorbance linéique molaire dans ces conditions.
5. Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance est $A = 0.200$.

Exercice 13 :

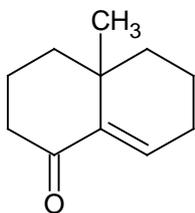
Dans une analyse d'un échantillon par uv-vis, dans une cuvette de 1 cm , on observe que 80% de la lumière est émise, si on donne $\zeta=2$, quelle est la concentration de l'échantillon ?

Exercice 14 :

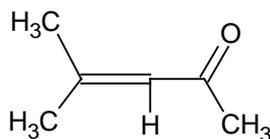
Si on donne λ_{\max} des composés suivants calculer λ_{\max}



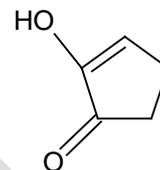
235 nm



244 nm



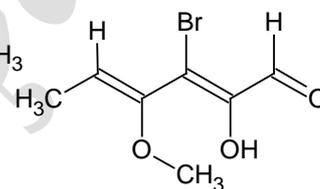
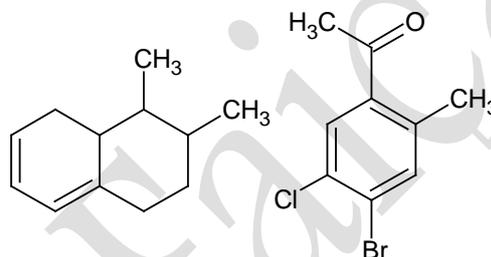
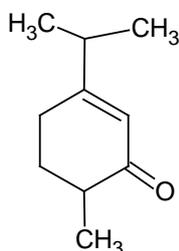
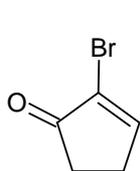
247nm



250 nm

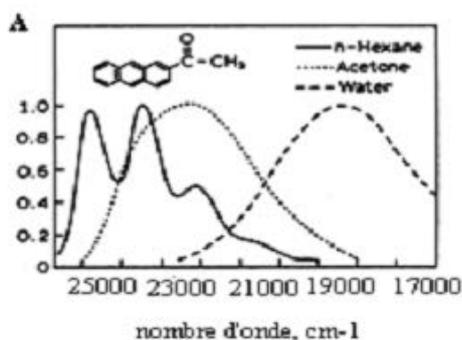
Exercice 15 :

Calculer λ_{\max} pour les composés suivants :



Exercice 16 :

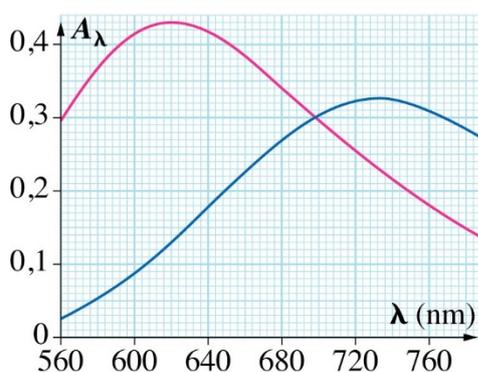
Expliquer pourquoi le même composé organique a 3 spectres uv-vis différents, dans 3 solvants différents :



Exercice 17 :

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

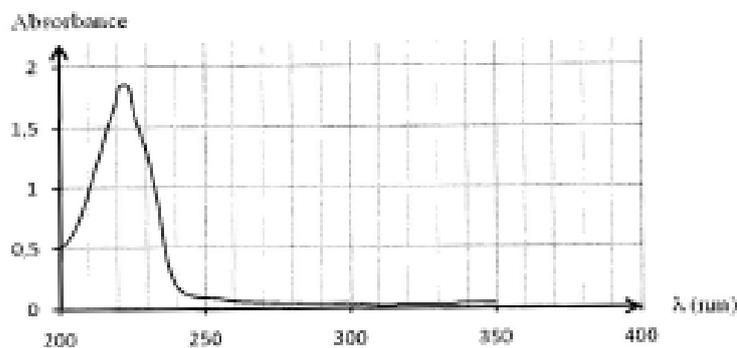
les spectres d'absorption d'une solution ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) (courbe rose) et d'une solution ($\text{CuY}^{2-}(\text{aq}); \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) (courbe bleue). Les spectres ont été réalisés sur des solutions de concentration $C_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, placées dans des cuves de largeur $\lambda = 1,0 \text{ cm}$. 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_{max} .

Exercice 18 :

On relève le spectre ultraviolet du 2-méthylbuta-1,3- diène :



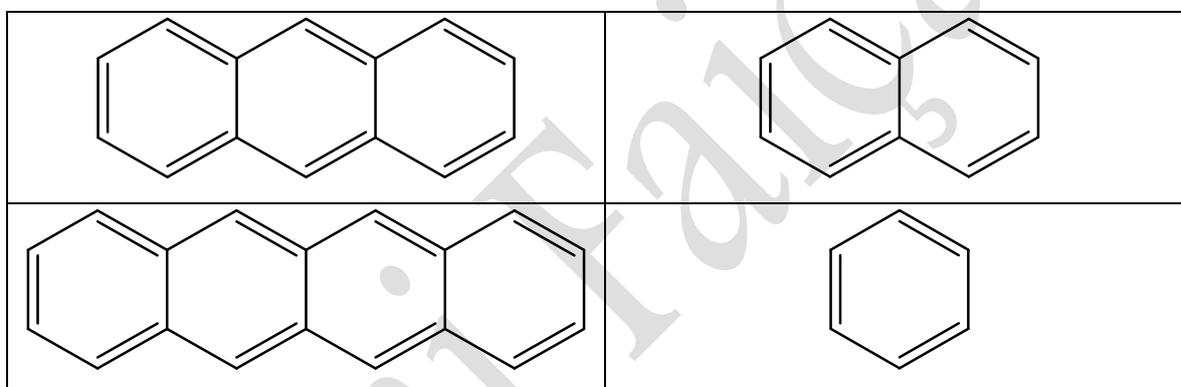
- 1- Quelle est la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption ?
- 2- Quelle est la valeur de l'absorbance au maximum d'absorption ?

3- Pour réaliser ce spectre, on dissout la molécule dans le méthanol. L'épaisseur de la cuve spectroscopique est standard : $l = 1.0 \text{ cm}$ et le coefficient d'absorption molaire a pour valeur $\zeta = 10800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

- Quelle condition le solvant doit-il vérifier afin de pouvoir être utilisé en spectroscopie UV-vis ?
- Calculer la concentration molaire de la solution utilisée ?

Exercice 19 :

Les molécules suivantes absorbent dans l'ultraviolet et proche visible :



Leurs longueurs d'onde au maximum d'absorption ont pour valeur classées dont l'ordre croissant :

λ_{max} (nm)	215	314	380	480
-----------------------------	-----	-----	-----	-----

- Redonner à chaque molécule sa valeur de longueur d'onde au maximum d'absorption.
- Une de ces molécules absorbe dans le domaine de visible.
 - Quelle est cette molécule ?
 - Dans quelle zone de couleur absorbe-t-elle ?
 - Quelle est sa couleur ?

Résumé des Transitions électroniques et données d'absorption

Données d'absorption pour des chromophores isolés						
Groupe chromophore	Système	Exemple	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Transition	Solvant
Ethylénique	RCH=CHR	Ethylène	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapeur
			193	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Acétylénique	R—C≡C—R	Acétylène	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapeur
Carbonyle	RR ₁ C=O	Acétone	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	<i>n</i> -Hexane
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$	
Carbonyle	RHC=O	Acétaldéhyde	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Heptane
Carboxyle	RCOOH	Acide acétique	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Eau
Amido	RCONH ₂	Acétamide	< 208		$n \rightarrow \pi^*$	
Azométhyne	>C=N—	Acétoxime	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Eau
Nitrile	—C≡N—	Acétonitrile	< 160		$\pi \rightarrow \pi^*$	
			347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	
Azo	—N=N—	Azométhane	300	100		Ether
			665	20		
Nitroso	—N=O	Nitrosobutane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Dioxanne
			271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$	
Nitrate	—ONO ₂	Ethyle nitrate	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Dioxanne
Nitro		Nitrométhane	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$	Alcool
Nitrite	—ONO	Amyle nitrite	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Ether de pétrole
			346,5 ^a		$n \rightarrow \pi^*$	
Sulfoxyde	S=O	Cyclohexyle méthyle sulfoxyde	210	1500	Alcool	
Sulfone		Diméthyle sulfone		< 180		

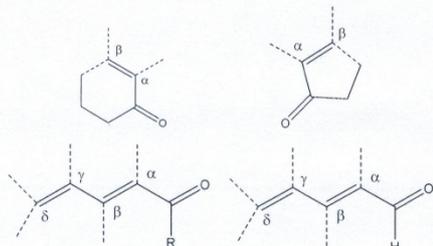
^aLe pic le plus intense de la structure fine.

Source: A. E. Gillam et E. S. Stern, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2^{ème} éd., London Edward Arnold, 1957.

Résumé des transitions électroniques				
Exemple	Transition électronique	λ_{\max}	ϵ_{\max}	Bande ^a
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135		
Eau	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7000	
Méthanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	
1-Hexanethiol	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	
Iodure de <i>n</i> -butyle	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	
Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10000	
Acétylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6000	
Acétone	$\pi \rightarrow \pi^*$	~150		
	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1860	
	$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
Buta-1,3-diène	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21000	K
Hexa-1,3,5-triène	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35000	K
Acroléine	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11500	K
	$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Benzène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	~180	60000	E1
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	~200	8000	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	255	215	B
Styrène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	244	12000	K
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	282	450	B
Toluène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	208	2460	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	262	174	B
Acétophénone	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	240	13000	K
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	278	1110	B
	$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Phénol	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	210	6200	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	270	1450	B

Règles de Woodward, Fieser et Scott

1-Cétones et Aldéhydes insaturés



Cétone α - β ...insaturée acyclique ou un cycle à 6 C, $\lambda^{base} = 215$ nm.
 Aldéhyde α - β .. insaturé $\lambda^{base} = 210$ nm.
 Cétone α - β .. insaturée sur un cycle à 5 C..... $\lambda^{base} = 205$ nm.
 Acides et esters α - β .. insaturée $\lambda^{base} = 195$ nm.

Les incréments :

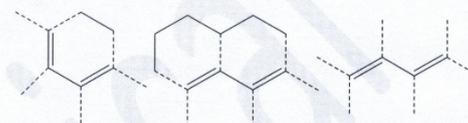
- Double liaison conjuguée supplémentaire.....+30 nm
- Par reste alcoyle ou de cycle :
 - En α +10 nm
 - En β +12 nm
 - En γ ou plus loin.....+18 nm
- Groupements auxochromes :
 - OH
 - En α +35 nm
 - En β+30 nm
 - En γ +50 nm
 - OAcétyle..... En α , β ou δ +6 nm
 - OCH₃.....
 - En α +35 nm
 - En β +31 nm
 - En γ +17 nm
 - En δ +31 nm
 - SR (β).....+85 nm
 - NR₂ (β).....+95 nm
 - Cl.....
 - En α +15 nm
 - En β +12 nm
 - Br.....
 - En α +25 nm
 - En β +30 nm
 - Double liaison exocyclique+5 nm
 - Sup pour l'homoannularité d'un diène... +39 nm

Ens : Djani Faiçal
 Univ Biskra 2018.

Facteur de correction pour les énones

Facteur de correction	
Solvant	Correction (nm)
Ethanol	0
Méthanol	0
Eau	-8
Chloroforme	+1
Dioxane	+5
Ether	+7
Hexane	+11
Cyclohexane	+11

2-Diènes conjugués



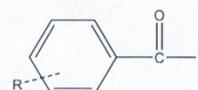
Absorption de base du diène :

Hétéroannulaire ou aliphatique214 nm
 Homoannulaire.....253 nm

Incréments

- Reste alkyl ou portion de cycle+5 nm
- Double liaison exocyclique+5 nm
- Double liaison supplémentaire conjuguée.....+30 nm
- O-R+6 nm
- Br, Cl+5 nm
- NR₂.....+60 nm
- S-R.....+30 nm
- OCO-méthyl ou OCO-phényle+0 nm

3-Dérivés carbonyles conjugués au benzène



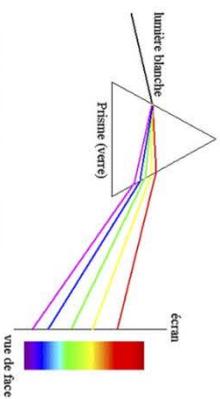
Absorption de base :

X = alcoyle ou cycle246 nm
 X = H250 nm
 X = OH ou OR230 nm

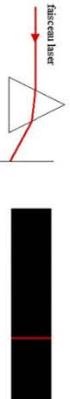
Incréments pour un substituant R' sur un cycle

R'	para	Ortho ou meta
alcoyle ou cycle	10	3
OH ou O-alcoyle ou O-cycle	25	7
O'	78	m 20 / O 11
Cl	10	0
Br	15	2
NH ₂	58	13
NHCOCH ₃	45	20
NHCH ₃	73	-
N(CH ₃) ₂	85	20

Physique



Une lumière polychromatique est composée de plusieurs couleurs



Une lumière monochromatique est composée d'une seule couleur



La lumière est composée d'ondes électromagnétiques correspondant chacune à une couleur

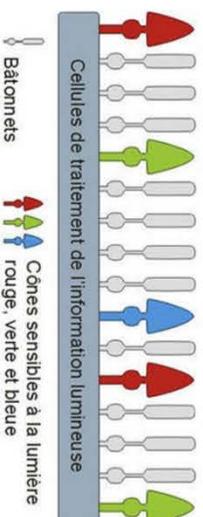


Le noir et le blanc ne sont pas des couleurs en physique

Physiologie



La lumière reçue dans l'oeil est captée par les cônes et les bâtonnets

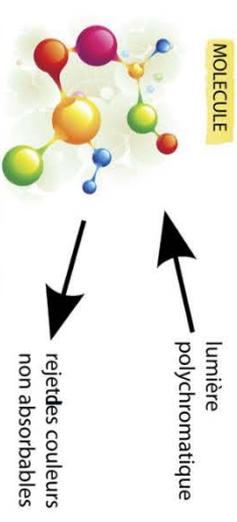


Les cônes et les bâtonnets retranscrivent la lumière en signaux électriques vers le cerveau qui reconstitue l'image perçue

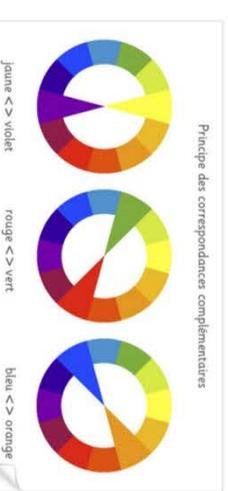


Le noir et le blanc sont des couleurs en physiologie car elles sont perçues par le cerveau

Chimie



Absorbe une ou des couleurs émet de la chaleur



La couleur de la matière contenant la molécule est complémentaire de la couleur absorbée.