

Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Marie-Paule Bassez

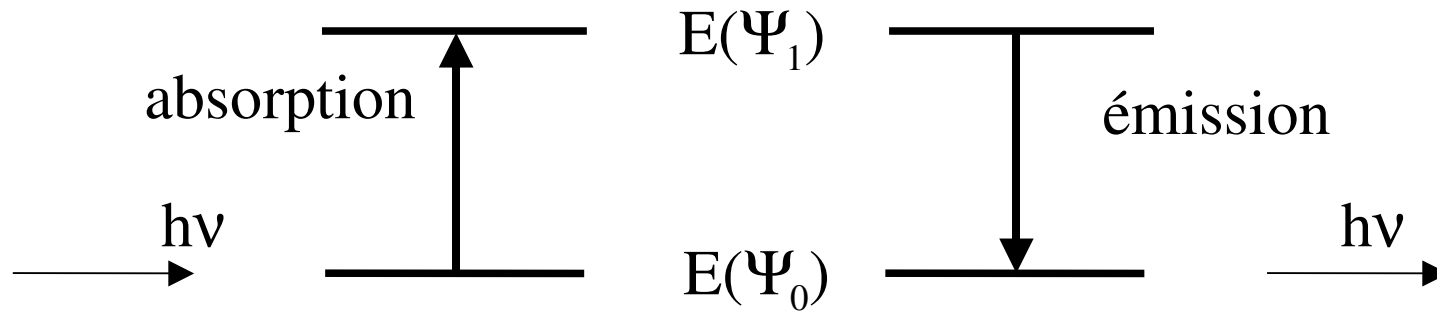
<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

1. Introduction

Rayonnement électromagnétique: $E = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu}$

$\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1}) h = constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s

c = vitesse de la lumière dans le vide = $2,998 \cdot 10^{10}$ cm.s^{-1}



$$\Delta E_a = E(\Psi_1) - E(\Psi_0)$$

$$\Delta E_é = E(\Psi_0) - E(\Psi_1)$$

$$|\Delta E_a| = |\Delta E_é| = \Delta E = h\nu$$

2. Régions spectrales

Le rayonnement électromagnétique rencontré en spectroscopie UV-Visible possède une **énergie élevée**: $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 8072 \text{ cm}^{-1} = 1240 \text{ nm}$

$$\bar{\nu} = E/hc = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} / [6,62 \cdot 10^{-34} \text{ (J.s)} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}] = 8072 \text{ cm}^{-1}$$

Lointain UV : 10-180 nm (10nm = ~1,24 eV)

Proche UV: 180-400 nm

Visible: 400-780 nm

Très proche IR: 780-1100 nm (1100 nm = ~1,13 eV)

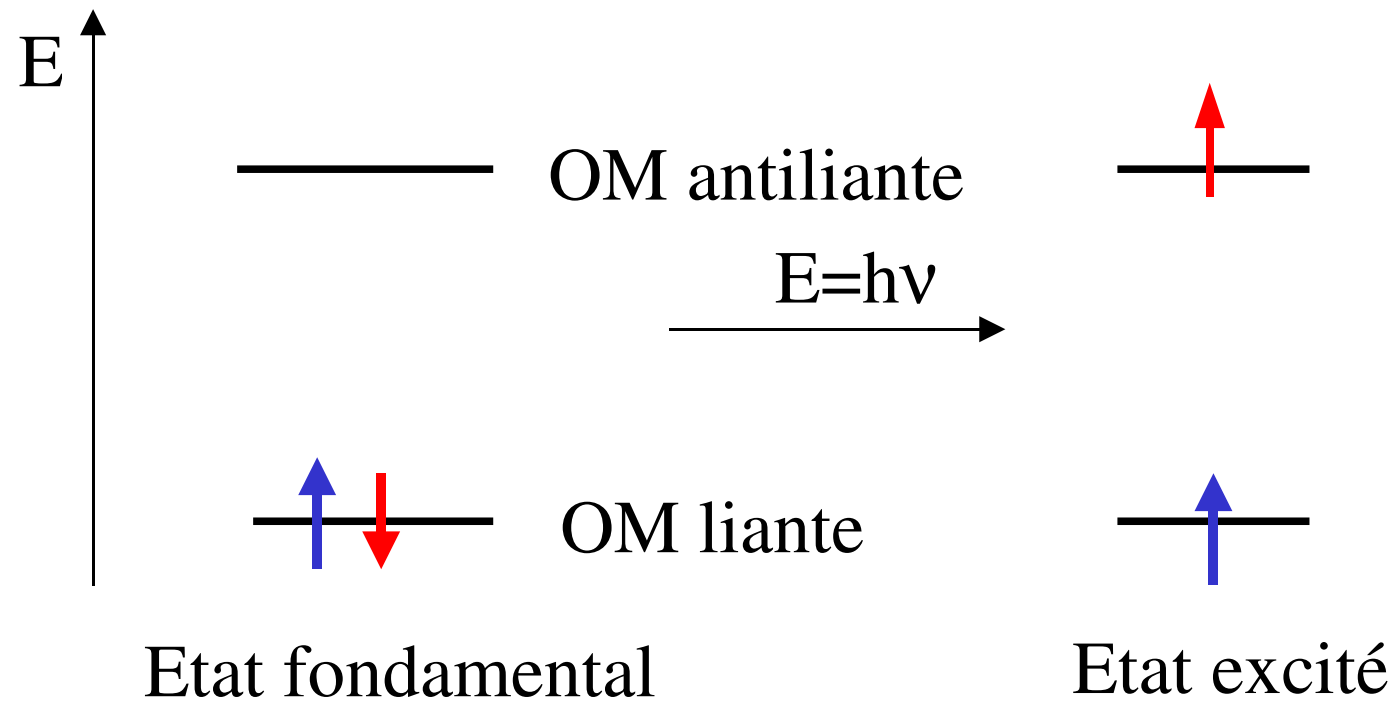
(Rem: UVC: 10-280 nm; UVB: 280-320 nm; UVA: 320-400 nm)

La spectroscopie UV-Vis permet l'étude des

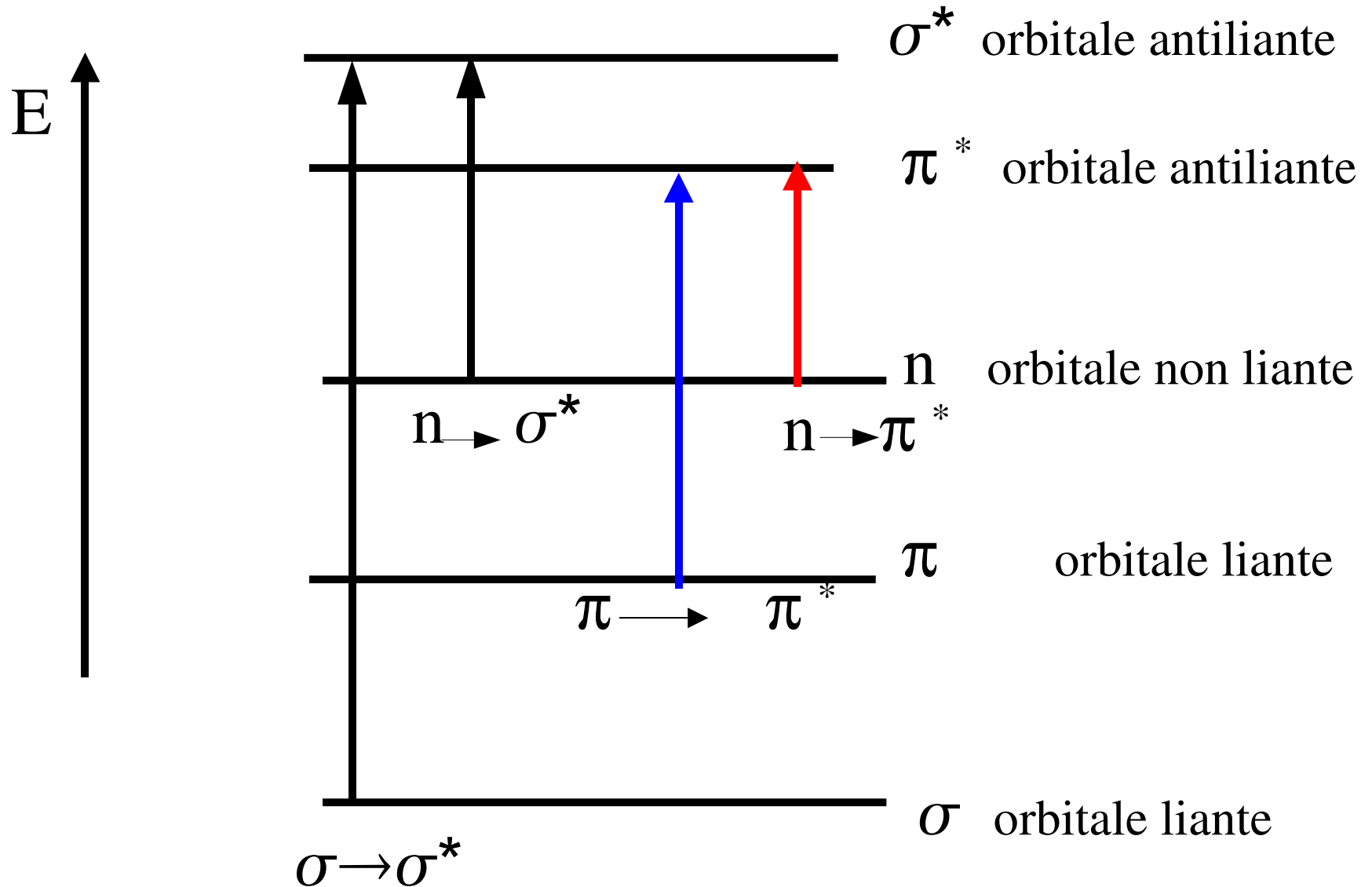
structures électroniques des molécules insaturées.

3. Transitions électroniques

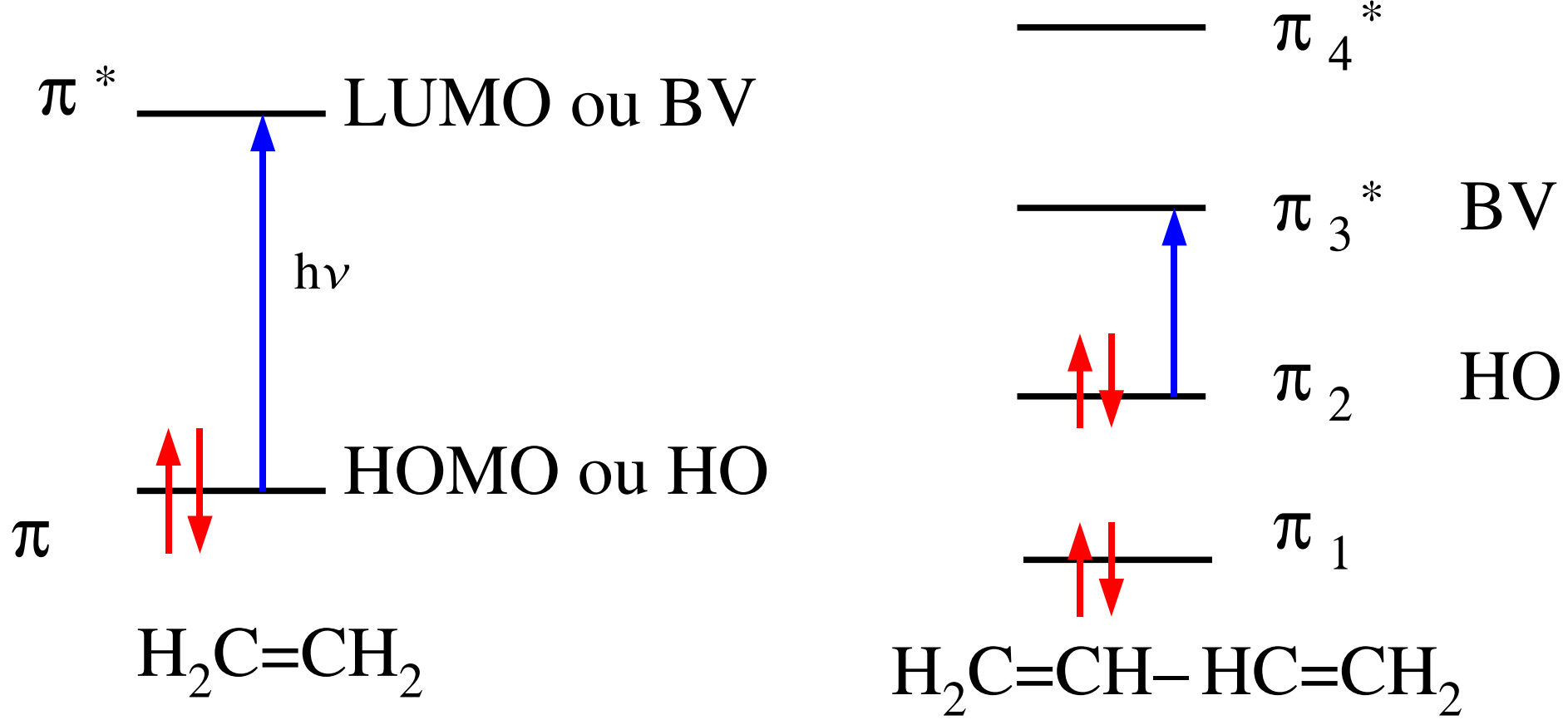
Ce sont les transitions des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies.



4. Niveaux d'énergie électronique dans une molécule



5. Ecart HOMO-LUMO



HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital
 HO= plus Haute orbitale Occupée
 LUMO= Lowest Unoccupied Molecular Orbital
 BV= plus Basse orbitale Vacante

6. La loi de Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption moléculaire est caractérisée par la position (λ) de la bande d'absorption et par son intensité. L'intensité peut être décrite par la loi de Beer-Lambert:

$$\log_{10}(I_0/I) = \epsilon lc = A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10} T$$

A = **absorbance** ou densité optique du soluté

$$T = \text{transmittance} = I/I_0$$

I_0 = intensité du rayonnement incident

I = intensité du rayonnement ayant traversé le soluté

l = longueur de la cellule ou chemin optique à travers le soluté

c = concentration du soluté

ϵ = **coefficient d'absorption molaire** ou coefficient d'extinction molaire ou absorptivité molaire (**L.mol⁻¹.cm⁻¹**) ou massique (**L.g⁻¹.cm⁻¹**). Il dépend de la ν du rayonnement incident. Sa valeur maxi correspond à l'absorption la plus intense.

[Rem: ϵ peut parfois être exprimé en cm².mol⁻¹, c.a.d. comme une section efficace molaire d'absorption ou une section efficace de capture.]

pics de forte intensité: $\epsilon_{\max} = 10^4$ à 10^5 L.mol⁻¹.cm⁻¹

pics de faible intensité: $\epsilon_{\max} < 10^3$ L.mol⁻¹.cm⁻¹

7. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Les orbitales σ et σ^* sont séparées par un grand ΔE . Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ apparaissent dans le **lointain UV**: $\lambda < 180 \text{ nm}$.

Ex: le **méthane**, hydrocarbure saturé apolaire, contient 4 liaisons simples décrites par des orbitales moléculaires σ . Les transitions sont de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Elles sont induites par un rayonnement $\lambda = 125 \text{ nm}$. De même l'**éthane** absorbe à **135 nm**.

L'**eau**, polaire, subit des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ ($\lambda = 167 \text{ nm}$).

Les composés absorbant dans cette région peuvent être utilisés comme **solvants** dans les autres régions du spectre. Ils sont dits "transparents". Des solvants utilisés sont: l'eau, l'éthanol, le cyclohexane, le dioxane-1,4. Dans le visible, tout solvant incolore peut être choisi.

7. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Elle est rencontrée dans les composés saturés comportant des atomes avec des paires d'électrons non liants: **O, N, S, X**.

$$\Delta E(n \rightarrow \sigma^*) < \Delta E(\sigma \rightarrow \sigma^*)$$

$n \rightarrow \sigma^*$ peut être observée dans la région: **150-250 nm**, avec une majorité des pics d'absorption pour $\lambda < 200$ nm et des ϵ faibles et moyens

- méthanol, **CH₃OH**: $\lambda = 184\text{nm}$ $\epsilon = 150 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- méthoxyméthane, ou oxyde de diméthyle (éther): **(CH₃)₂O**:
 $\lambda = 184 \text{ nm}$ $\epsilon = 2520 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- chlorométhane, **CH₃Cl**: $\lambda = 173 \text{ nm}$ $\epsilon = 200 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- méthanimine, ou méthylamine, **CH₃NH₂**:
 $\lambda = 215 \text{ nm}$ $\epsilon = 600 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

8. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$

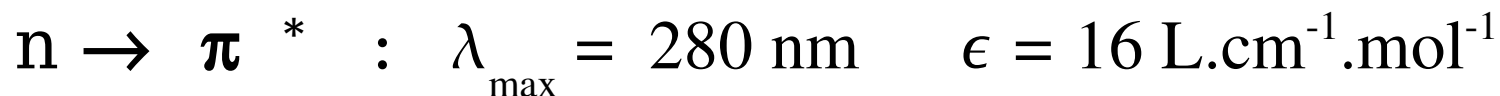
Les analyses des composés organiques en spectroscopie UV-Vis concernent essentiellement les transitions d'électrons n ou π vers l'orbitale mol. π^* . Ces deux transitions apparaissent dans les composés avec des groupements fonctionnels non saturés et donc des orbitales π .

- La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ a un ϵ moyen à fort: **1000 à 10 000 L.cm⁻¹.mol⁻¹**



- La transition $n \rightarrow \pi^*$ est rencontrée dans les molécules avec des atomes porteurs de doublets électroniques; ϵ faible: **10 à 100 L.cm⁻¹.mol⁻¹**

ex: bande carbonyle: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$:



9. Transition $d \rightarrow d$

Elles sont rencontrées dans les sels inorganiques et sont observées dans la région visible du spectre électromagnétique. Elles sont responsables des colorations.

Les 5 orbitales atomiques d'un atome non lié sont dégénérées (même E). Mais dans les complexes métalliques, elles ne le sont pas.

Les électrons subissent une transition entre 2 séries d'OA (théorie du champ cristallin) ou OM (théorie du champ de ligands) qui se situe dans le Visible et qui est à l'origine de la couleur des complexes de métaux du groupe d (*voir cours Orbitales Moléculaires*).

L'ion Ti^{3+} en solution aqueuse s'entoure de 6 molécules d'eau pour former l'ion $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Il présente une bande d'absorption (" J.Huheey p. 399 ") dans le vert, à 20300 cm^{-1} (= 492 nm). Il apparaît donc **pourpre-rouge**.

L'ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en solution aqueuse apparaît **bleu**.

(rem: ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$ ($19e^-$): configuration en d^1 ; ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$ $27 e^-$: configuration en d^9)

10. Chromophores

Ce sont des groupes d'atomes responsables de l'absorption électronique.

(grec: porte couleur) ex: C=C, C=O, NO₂

chromophore	transition	groupe chromophore	λ_{\max} (nm)	ϵ L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹
N	n → σ^*	NH ₃	194	5700
	n → σ^*	C ₂ H ₅ -NH ₂	210	800
	n → σ^*	C ₂ H ₅ -NH-C ₂ H ₅	193	3000
	n → σ^*	(C ₂ H ₅) ₃ N	213	6000

11. Effet de solvant

Interaction soluté-solvant \Rightarrow modification du ΔE (fond. - excité).

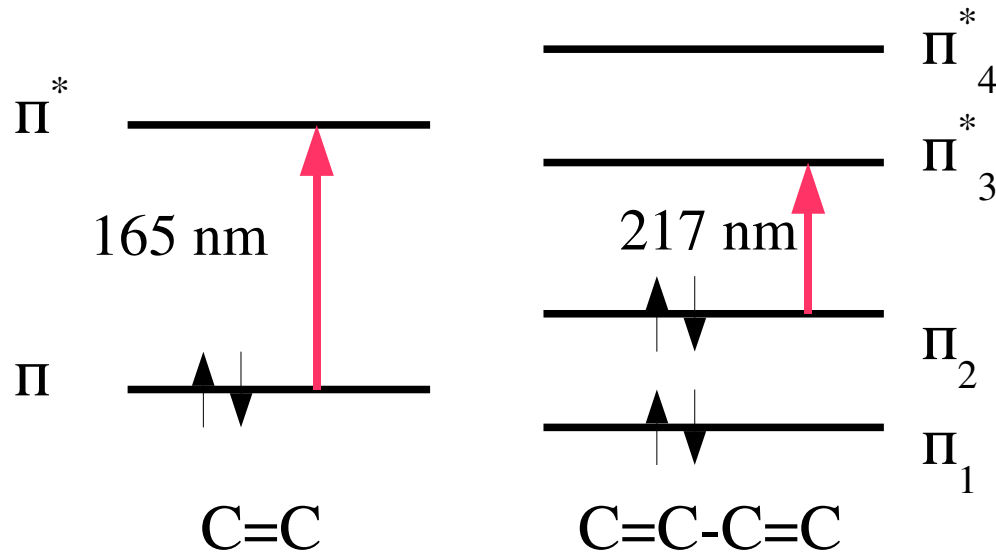
- **Effet hypsochrome**: ex: pour $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle des cétones.
Avant absorption la liaison C^+-O^- est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition. Il y a déplacement de λ_{\max} vers les petites λ (/solvant non polaire).
Si la polarité du solvant \uparrow , λ pics \downarrow et il y a déplacement vers le bleu.

- **Effet bathochrome**: ex: pour $\pi \rightarrow \pi^*$
Les solutés peu polaires ont un effet de solvant faible.
Si $\mu \uparrow$ après la transition, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire. La transition est favorisée. Le ΔE est plus petit. Il y a un déplacement de λ_{\max} vers les grandes λ (/solvant non polaire).

13. Chromophores conjugués

Quand, dans une molécule, la délocalisation des électrons est grande, l'écart entre les niveaux fondamental et excité diminue.

Le spectre d'absorption est déplacé vers les grandes λ : **effet bathochrome.**



Le β -carotène possède 11 doubles liaisons conjuguées. Sa couleur est orangée et il absorbe dans le bleu.

14. Spectres électroniques

En phase condensée, les **bandes d'absorption sont larges**.

En phase gaz, avec un appareil à haute résolution,
les spectres présentent une **structure fine** de raies (**cm⁻¹**).

15. Energies électroniques

- Un **niveau** énergétique E correspond à un **état électronique de vibration et de rotation**.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

- Une **transition** électronique:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{élec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$$

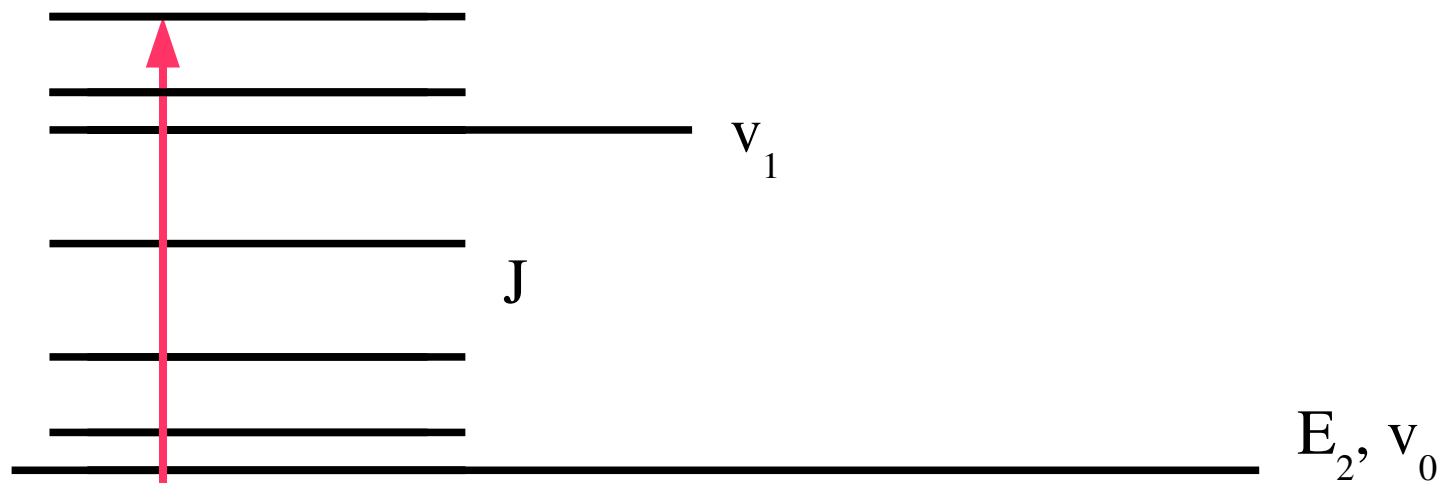
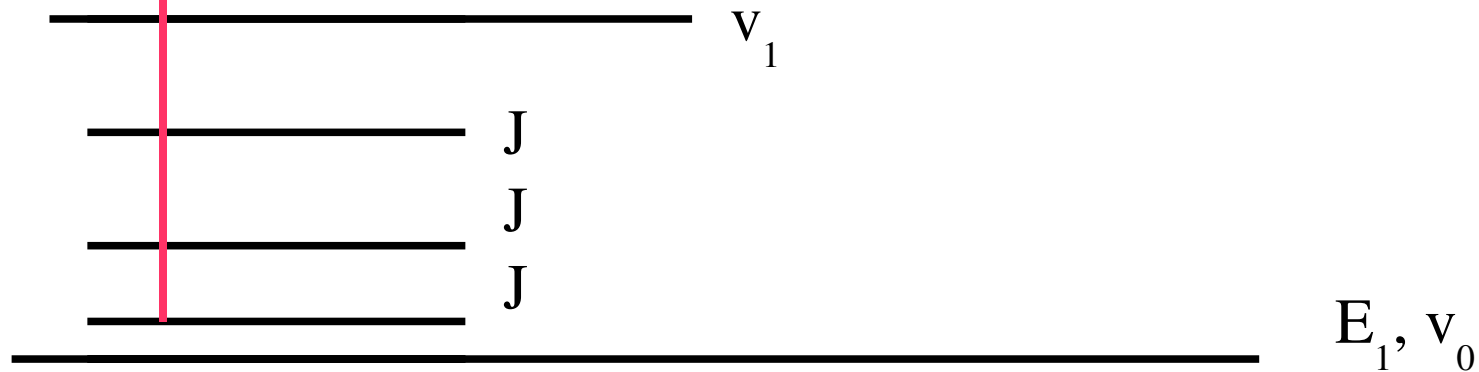


Fig: transition électronique



Bibliographie

Robert M. Silverstein, G. Clayton Basler, Terence C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & sons 1974. *Identification spectrométrique de composés organiques*, DeBoeck 1998.

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson 1997.

Peter William Atkins, *Eléments de Chimie-Physique*, DeBoeck Université 1998.

K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Traité de chimie organique*, DeBoeck 1999.

Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, *Principes d'analyse instrumentale*, DeBoeck 2003.

J. Michael Hollas, *Spectroscopie*, Dunod 2003.

Francis et Annick Rouessac, *Analyse chimique*, Dunod 2004.

Peter William Atkins, Julio de Paula, *Chimie-Physique*, DeBoeck 2004.