

Term S - Chap 04 – Spectroscopie UV-visible et IR

I) Spectroscopie UV- visible

1) Principe

Le spectrophotomètre fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule longueur d'onde) à travers une longueur L (longueur de la cuve) de solution et mesure l'absorbance A (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution). ([animation spectro.swf](#))

L'absorbance dépend de la couleur de la radiation, de sa longueur d'onde λ .

Soit I_0 l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière transmise.

Le spectrophotomètre compare I et I_0 à travers soit la transmittance T ($T = I / I_0$) ou l'absorbance $A = -\text{Log } T$. (les 2 mesures sont possibles)

Si l'énergie associée à la radiation de longueur d'onde λ_1 n'est pas du tout absorbée par la solution étudiée alors $A(\lambda_1) = 0$. L'énergie est transmise à $100 / 100 = 1 = 10^0 = T$.

Si l'énergie associée à la radiation de longueur d'onde λ_2 est absorbée à 99 % par la solution étudiée alors $A(\lambda_2) = 2$. L'énergie est transmise à $1 / 100 = 0,01 = 10^{-2} = T$

Il faut régler le zéro en plaçant le solvant dans la cuve et l'absorbance doit être nulle.

L'absorbance A est proportionnelle à la concentration de la solution selon la Loi de **Beer-Lambert**

$$A = \varepsilon \times L \times C \text{ avec}$$

A : absorbance de la solution (sans unité)
 L : longueur de la solution traversée par la lumière (en cm)
 C : concentration de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
 ε : coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

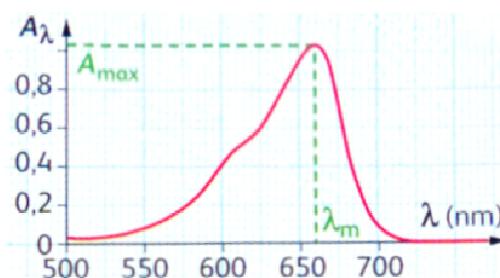
ε dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde

On retiendra simplement que : $A = k \times C$

2) Mise en œuvre

On trace tout d'abord le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ afin de déterminer le maximum d'absorption λ_{max} .

Cette longueur d'onde λ_{max} est directement liée à la substance étudiée et à sa couleur éventuelle.

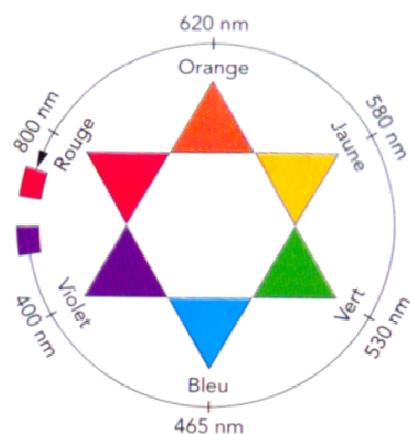


Spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène à la concentration $c = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

En effet, la radiation préférentiellement absorbée correspond à la couleur complémentaire de celle de la substance:

ex : $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$, la solution absorbe la couleur orange, elle est alors bleue (couleur complémentaire) (voir doc 3 p 93 et doc 1 p 88 pour d'autres exemples)

Remarque: une substance incolore absorbe dans l'UV : $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$



Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

Le vert de bromocrésol absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ et à $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$, les couleurs complémentaires sont jaune-orange et bleu-vert, le mélange donne du vert.

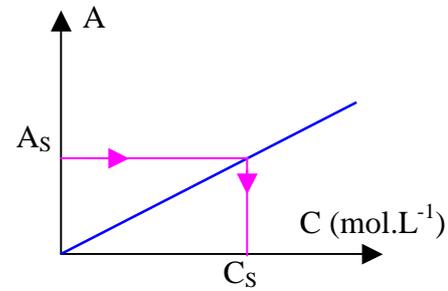
3) Dosage par étalonnage :

On peut ensuite effectuer une détermination de concentration de la substance en effectuant un dosage par étalonnage.

On réalise alors plusieurs solutions de concentration connues pour lesquelles on détermine l'absorbance A , à la valeur de λ_{max} .

On trace la courbe d'étalonnage, A en fonction de C .

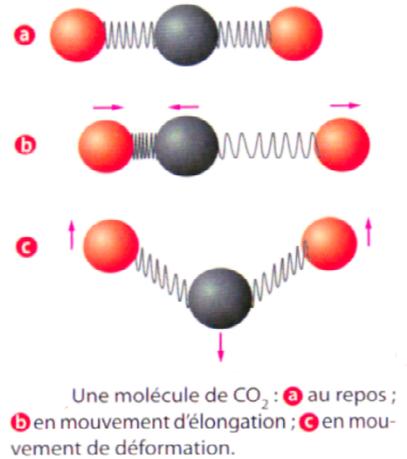
En mesurant l'absorbance A_S d'une solution inconnue et en la reportant sur la courbe, on détermine la concentration C_S de la solution inconnue



II) Spectroscopie infra-rouge

1) Principe

Quelque soit leur état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas immobiles : ils subissent des vibrations d'élongation ou de déformation à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes mais aussi de l'environnement de la liaison.

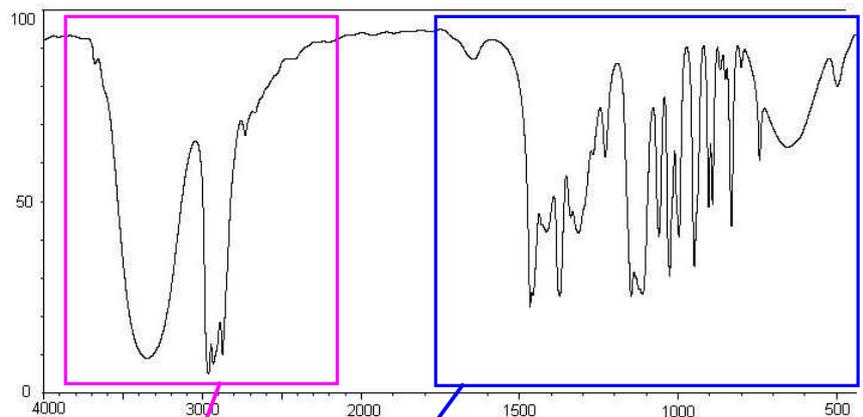


Pour une fréquence donnée de lumière IR absorbée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmittance T (proportion d'énergie transmise par un échantillon) diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmittance T en fonction du nombre d'onde σ (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations.

$$\sigma = f / c = 1 / \lambda \text{ (en } cm^{-1} \text{)}$$

Un spectre IR renseigne donc sur la nature des liaisons dans une molécule, sur ses groupes caractéristiques.

Une transmittance de 100% signifie que l'échantillon n'absorbe rien, d'où des bandes vers le bas en cas d'absorption



2) Exploitation de spectres

On distingue généralement deux zones dans un spectre IR :

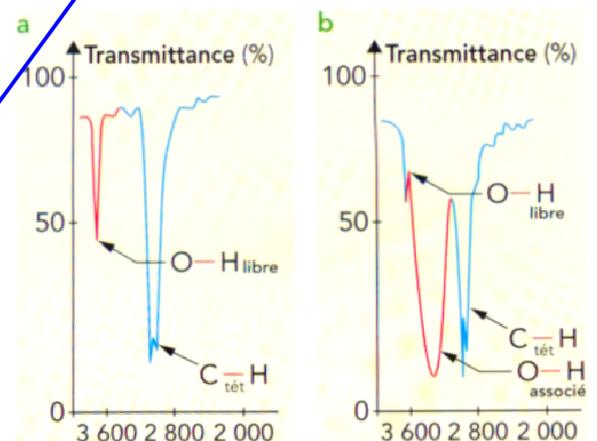
Nombre d'onde σ compris entre 1500 et 4000 cm^{-1} :

On étudie cette zone car elle permet de visualiser les bandes d'absorption des groupes caractéristiques.

On s'intéresse aussi à la position de la bande (indiquée par son nombre d'onde), à sa largeur (bande large ou fine) et à son intensité (valeur minimale de T)

Nombre d'onde σ compris entre 400 et 1500 cm^{-1} :

Cette zone s'appelle l'empreinte digitale de la molécule ; elle comporte beaucoup de bandes, et n'est exploitable que par comparaison avec un spectre de référence.



Extrait des spectres de l'éthanol $C_2H_5 - O - H$: (a) à l'état gazeux ; (b) à l'état liquide.

3) Bandes d'absorption caractéristiques :

O – H	N – H	C _{tri} – H	C _{tet} – H	C _{tet} – H
3200-3650 (F)	3100-3500 (M)	3000-3100 (M)	2800-3000 (F)	1415-1470 (F)
C = C	C = O	C _{tet} – H	C – O	C _{tet} – C _{tet}
1625-1685 (M)	1650-1750 (F)	1415-1470 (F)	1050-1450 (F)	1000-1250 (F)

F = Fort ; M = Moyen

Tableau détaillé p594

Un carbone C_{tet} possède 4 liaisons simples. Un carbone c_{tri} possède une double liaison et 2 simples.

En utilisant le spectre d'une molécule et ce tableau, on peut en déduire la présence de certaines liaisons dans la molécule et ainsi identifier une molécule supposée.