

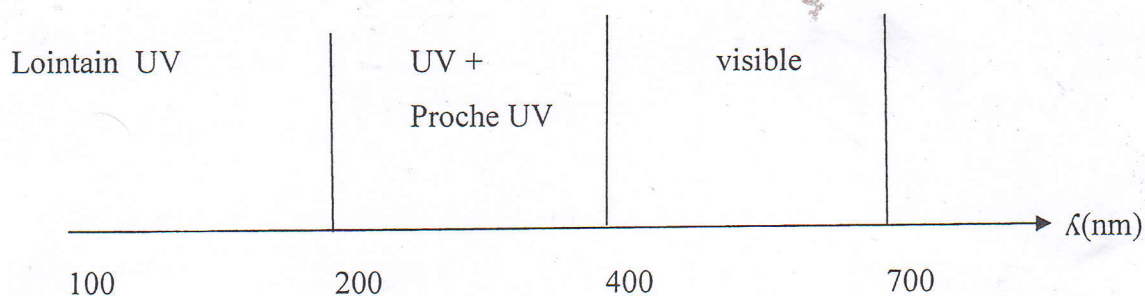
## Spectrophotométrie UV-Visible

### I) Généralité

Les transitions entre les niveaux d'énergie électronique correspondent à des radiations situées dans le visible et l'ultra violet. La différence entre ces deux domaines n'est pas grande, elle repose sur le fait que les radiations UV sont plus énergétiques que le visible, et que l'œil humain est incapable de décerner les radiations UV.

### II) Domaine de la longueur d'onde

L'échelle suivante représente les différents domaines utilisés en UV et dans le visible.



Le lointain UV ( $160 < \lambda < 210$  nm) correspond à un domaine où l'oxygène absorbe fortement les radiations. C'est donc un domaine très énergétique et son utilisation demande des précautions très particulières. Il faut opérer sous vide.

Dans les laboratoires, les appareils fonctionnent à partir de  $\lambda=200$  nm permettant donc d'effectuer les mesures nécessaires sans avoir à prendre les précautions indiquées ci-dessus.

### III) Couleur des corps

Si un corps absorbe des radiations dans le spectre visible il apparait coloré, les différentes couleurs du spectre visible correspondent à un petit domaine de longueur d'onde . Par exemple la lumière verte est composée de radiations dont les longueur d'onde sont comprises entre 5100 et 5300 Å

\*si le corps absorbe toutes les longueurs d'ondes alors il apparait terne

\* La coloration est liée à une absorption de radiations et la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées. La longueur d'onde absorbée ne donnera pas la coloration correspondante, on dit que les couleurs observées et absorbées sont complémentaires.

Longueur d'onde absorbée	Couleur absorbée par le corps	Couleur du corps (complémentaire)
4000-4250	Violet	Jaune verdâtre
4200-4450	Bleu indigo	Jaune
4450-4500	Bleu	Orange
4900-5100	Bleu vert	Rouge
5100-5300	Vert	Pourpre
6300-7200	rouge	Bleu vert

**Tableau 1 : les différentes couleurs absorbées par le corps**

### IV) Principe

La lumière UV et la lumière visible provoquent l'excitation d'électrons d'une OM occupée de basse énergie vers une OM vacante d'énergie plus élevée . Ceci va correspondre à une modification liée aux électrons  $\pi$  et électrons non partagés portés par un atome doublement lié ou non..

Le diagramme peut être de la sorte suivante ;



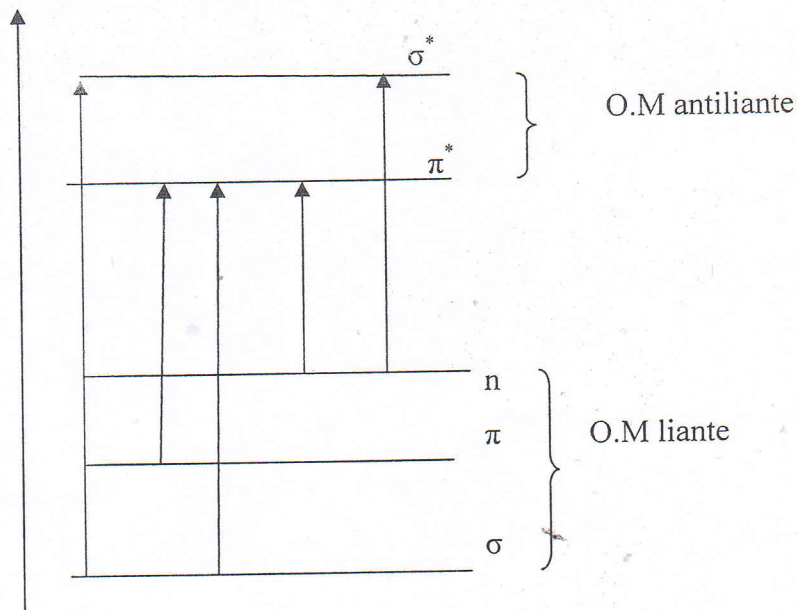
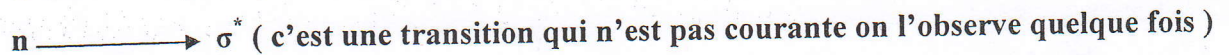


diagramme énergétique de différentes transitions

les transitions qui sont possibles



la transitions  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  sont trop énergétique donc elle ne peut pas être exploitable en UV proche , l'absorption en UV et visible sera due à des groupes insaturés qu'on appelle chromophores . Les principaux sont ; C=C, C=O, -N=N-, C=C, C=S, N=O et NO<sub>2</sub> .

à titre d'exemple nous étudierons les molécules ;

H<sub>2</sub>C=C H<sub>2</sub> la molécule H<sub>2</sub>C=C-C=CH<sub>2</sub> et la molécule H<sub>2</sub>C=O

- La molécule  $H_2C=CH_2$

On trace le diagramme énergétique et on donnera la transition énergétique devant se produire  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

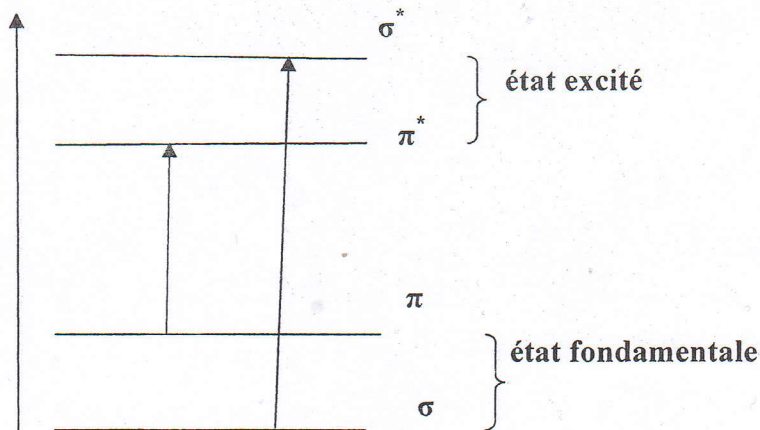


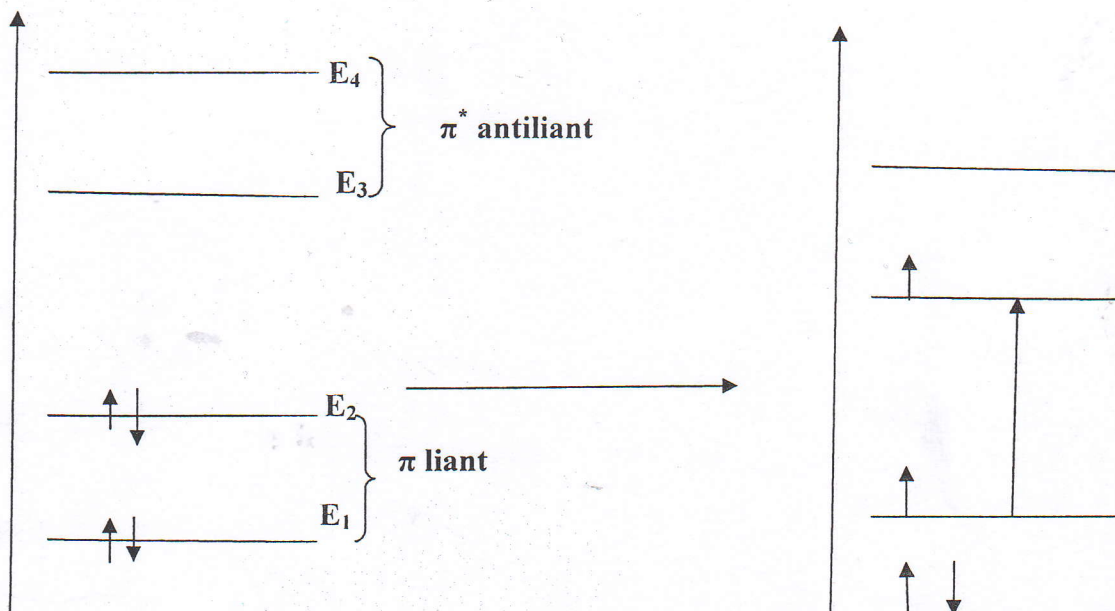
diagramme énergétique des transitions possibles de l'éthylène

la transition c'est  $\pi \longrightarrow \pi^*$ ,  $\lambda = 1750 \text{ \AA}$

$$\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} < \Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$$

- La molécule de butadiène ;

Dans ce cas on peut représenter seulement les électrons  $\pi$  (deux liaisons  $\pi$  donc quatre électrons  $\pi$ )



Transition vers le premier état excité

Diagramme énergétique des transitions  $\pi \longrightarrow \pi^*$  du butadiène



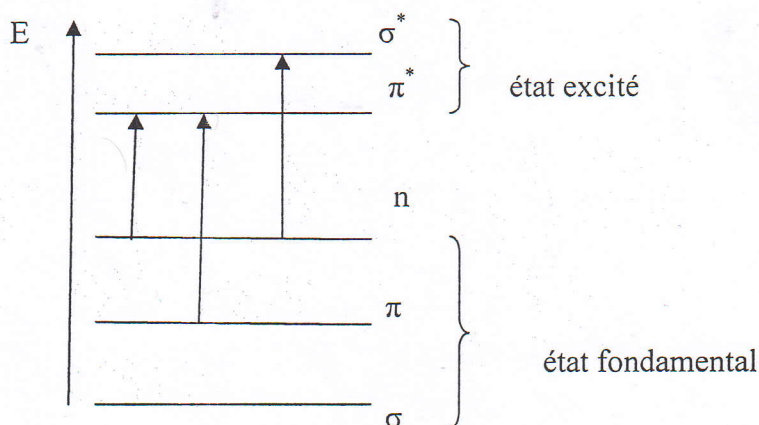
L'état fondamental du système  $\pi$  de la molécule est obtenu en répartissant ces  $4e^-$  par paires, dans le niveau d'énergie le plus bas, on peut donc représenter la transition énergétique  $E_2 \longrightarrow E_3$  qui va de l'état fondamental au premier état excité. C'est donc  $\pi \longrightarrow \pi^*$  on trouve que  $\lambda = 2270 \text{ \AA}$  (exploitable au labo).

On remarque que la longueur d'onde du butadiène est supérieure à la longueur d'onde de l'éthylène

On effet dans la molécule du butadiène, il y a alternance de liaisons doubles et simple. C'est le phénomène de conjugaison. Plus s'étend le nuage des électrons  $\pi$ , plus se rapprochent les niveaux d'énergie, la longueur d'onde augmente par conjugaison et que la bande d'absorption se déplace de l'UV vers le visible à mesure que le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. A partir de 10 doubles liaisons conjuguées, les corps absorbent dans le visible, le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome. L'effet inverse s'appelle hypsochrome.

- La molécule  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

On a des électrons  $\pi$  et des doublets non liants, le diagramme énergétique sera de la sorte ;



### diagramme énergétique des différentes transitions de la molécule $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

Les seules transitions exploitables en UV – visible sont ;



$\pi \longrightarrow \pi^*$  forme la Bande K,  $n \longrightarrow \pi^*$  forme la Bande R.

seule la Bande R est exploitable avec les spectrophomètres classique ( $\lambda$  voisin de 305nm).

## Remarques

- Les composés saturés ( hydrocarbures) qui présentent des liaisons  $\sigma$  localisées n'absorbent ni dans le visible ni dans l'UV ; le passage des électrons  $\sigma$  de l'état fondamental vers un état excité  $\sigma^*$  provoque en générale la dissociation de la molécule. Exemple  $\text{CH}_4$  la seule transition possible est  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , donc pas d'absorption exploitable en UV.
- Les composés de type  $\text{RX}$  ou  $\text{X}$  est un halogène peuvent absorber en UV d'après la structure de la molécule la transition pouvant se produire c'est  $n \rightarrow \sigma^*$  (exploitable en UV).

## V) Influences de divers facteurs sur l'absorption UV-visible

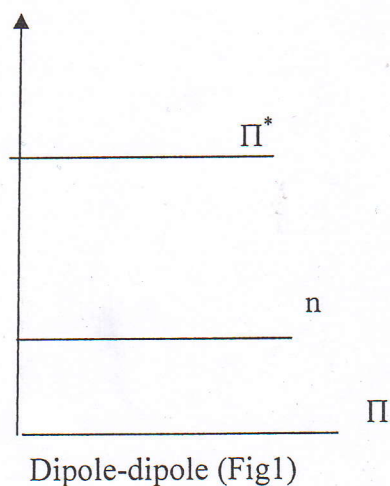
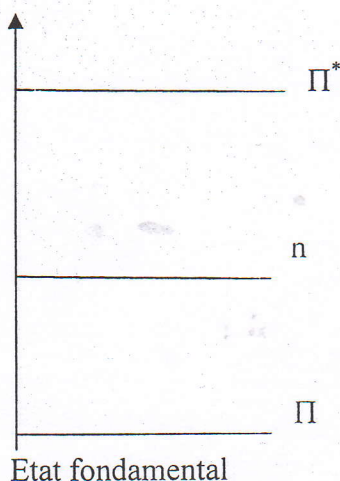
Divers facteurs peuvent modifier l'allure des spectres ; solvant, PH, température et liaison hydrogène

a)-**Solvant** : les effets des solvants sont très important et on observe un élargissement des bandes avec l'augmentation de la polarité et de la constante diélectrique du solvant . Les modifications sont d'autant plus importantes que l'interaction soluté-solvant est grande. L'interaction solvant-soluté entraine des modifications énergétique surtout à l'état excité.

\*il excite interaction dipole-dipole et de type liaison hydrogène.

\*\*interaction dipole-dipole

Considérons les diagramme énergétique suivants

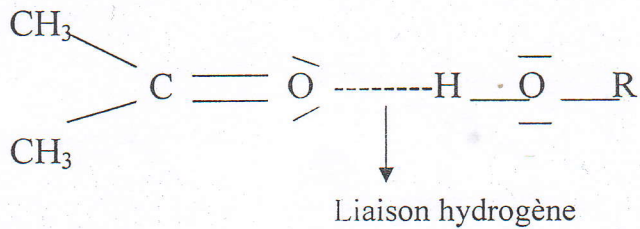


On suppose le solvant polaire et le composé polaire . L'interaction entraine une diminution d'énergie du niveau  $\pi^*$  et il en résulte que la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Bande K) est moins énergétique c'est l'effet

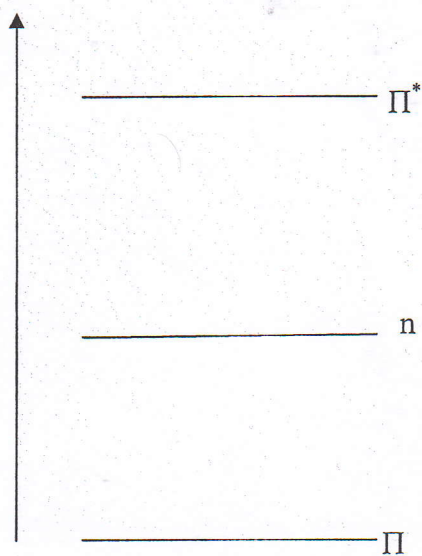


bathochrome (fig1). En ce qui concerne les électrons l'interaction est plus forte et la transition  $n \rightarrow \pi^*$  devient plus énergétique (Bande R). Donc on a l'effet hypsochrome .

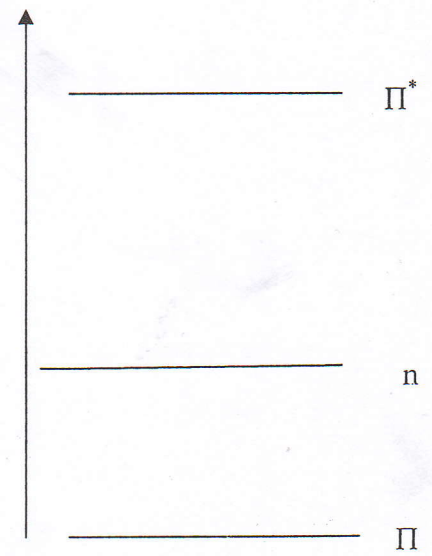
\*\*\*interaction de type liaison hydrogène ( le composé et le solvant sont supposé polaires) ; Ces liaisons résultent de l'interaction entre un hydrogène d'un solvant ( par exemple un alcool) et doublet non liant d'un atome (comme l'oxygène contenant dans l'acétone par exemple)



Considérons l'allure des deux diagrammes énergétiques suivants



Etat fondamental

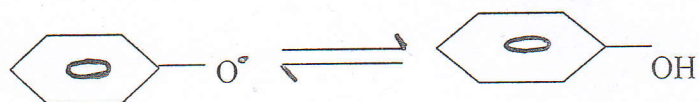


Liaison hydrogène (Fig 2)

Il y a abaissement du niveau énergétique  $n$  suite à l'interaction par liaison hydrogène et il en résulte que la transition  $n \rightarrow \pi^*$  (Bande R) devient plus énergétique (Fig2) . C'est donc l'effet hypsochrome.

## b) influence du PH

les variations du PH peuvent provoquer des ionisations des molécules modifiant ainsi la répartition des électrons dans leurs orbitales.



Amine aromatique

phénol

La forme moléculaire et la forme ionisée ont une structure électronique différentes et des spectres différents. Dans le cas du phénol la forme ionisée possède sur l'oxygène trois doublets non liants, donc capable de se conjuguer avec les électrons  $\pi$  du noyau. L'élévation de l'isomérisation (déplacements des électrons  $\pi$ ) entraîne un effet bathochrome pour la forme ionisée et hypsochrome pour la forme moléculaire.

C'est le phénomène inverse pour l'amine aromatique, le doublet libre de l'azote est moins disponible pour une conjugaison diminuant aussi la mésomérisation. On a donc un effet hypsochrome pour la forme ionisée. Donc étant donné la longueur des bandes d'absorption, l'influence du PH, du solvant, il est peu commode d'utiliser un spectre d'absorption pour déterminer la structure d'une molécule. On peut seulement remarquer l'absence du groupement fonctionnel CO à  $2700\text{Å}$ .

Un spectre UV ou visible est utilisé pour le dosage d'une substance en se référant à  $\lambda_{\text{max}}$ .

### Remarques

\*En pratique les spectres d'absorption sont déterminés en solution et le problème du choix du solvant est tout à fait capital. Le solvant ne doit en effet pas absorber lui-même aux longueurs d'ondes correspondant à l'absorption de la substance à analyser. Le solvant dit donc être transparent les meilleurs solvants polaires sont l'eau désionisée, le méthanol et l'éthanol, et les meilleurs solvants apolaires sont l'hexane et l'acétonitrile.

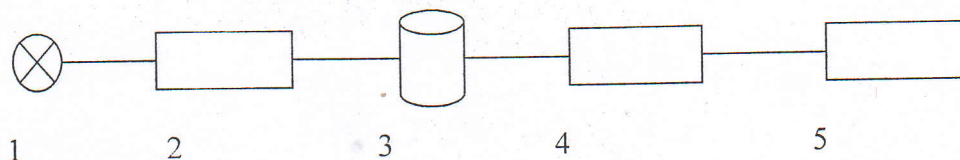
\*\*A côté des chromophores on a distingué certains atomes (les halogènes), ou groupements d'atomes ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ) appelés auxochromes. Ils ont pour but soit d'amplifier soit de diminuer l'absorption des chromophores



## VI) Appareillage

On distingue un montage à mono faisceau et un montage à double faisceau ;

a) Schéma du montage à mono faisceau



**Schéma1 : montage à mono faisceau**

1-source ; \*lampe à hydrogène pour UV( 1800-4000Å° )

\*\*lampe à tungstène pour le visible ( 3200-8000Å° )

2-monochromateur ; sélection de  $\lambda$

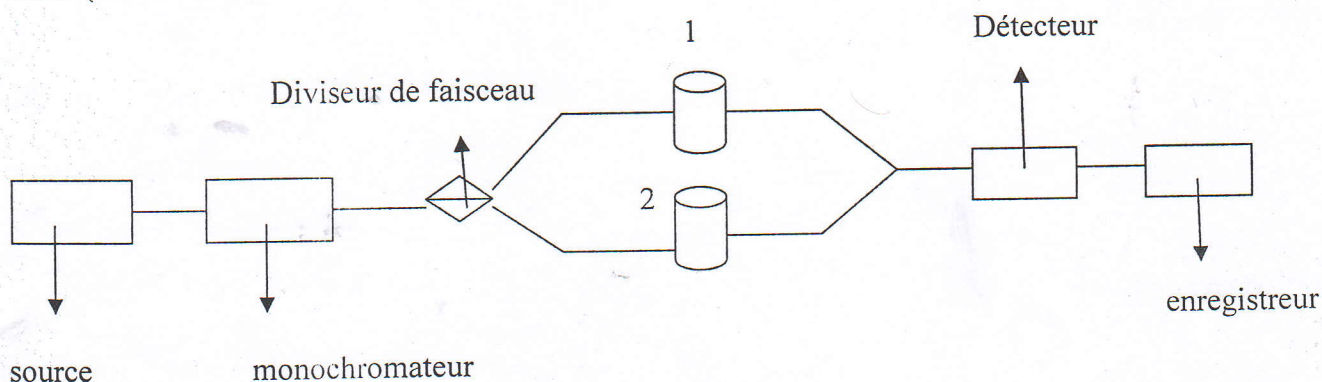
3-cuve en quartz

4-détecteur constitué d'une cellule photoélectrique

5-enregistrement du signal électrique ( amplifié au niveau du Détecteur)

### b) schéma du montage à double faisceau

le schéma reste le même sauf que le faisceau lumineux est divisé en deux ; une partie passant par une cuve de référence contenant en générale le solvant l'autre passant par la cuve contenant l'échantillon à doser ( ce dernier se trouvant en solution.



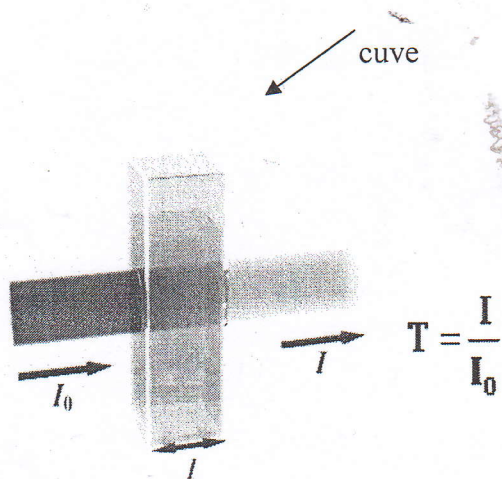
**Schéma2 ; montage à double faisceau**

1-cuve contenant le solvant (référence)

2-cuve contenant l'échantillon à doser

VII) **Application :**

- Toutes les opérations de dosage se font grâce à la loi de Beer –Lambert, parce qu'il faut choisir un solvant qui ne doit pas absorber lui-même aux  $\lambda$  correspondant à l'absorption de l'échantillon à doser . Le solvant doit donc être inerte chimiquement vis-à-vis des substances dissoutes. Il faut également choisir  $\lambda$  appropriée.
- La loi de Lambert est de la forme suivante  
 $-dI=K I dl$  pour un milieu homogène ; K :coefficient d'absorption, dl ; parcourt infiniment petit



Par intégration  $\int_1^I \frac{dI}{I} = - \int_0^l K l$

soit  $\log I/I_0 = -K l$  donc  $I = I_0 e^{-Kl}$

- Loi de Beer : pour une solution très diluée et traversée par une lumière monochromatique le coefficient K est proportionnel à la concentration C du corps absorbant.  $K = \alpha C$  ;  $\alpha$  facteur de proportionnalité
- Loi de Beer-Lambert : on combinant les deux lois on obtient  
 $I = I_0 e^{-\alpha l C}$  ou  $\log I / I_0 = -\alpha l C$
- Transmission ou transmittance : c'est  $I / I_0$  ( on note  $T = I / I_0$  et s'exprime en %)



- Densité optique ( notée D ou D.O) c'est le logarithme décimal de  $I_0/I$  donc  $DO = D = \log_{10} I_0 / I = \log_{10} 1/T$

On a la relation  $\text{Log}X = 2.3 \log x$  ;  $\ln X = 2.3 \log X$

$\text{Log}I/I_0 = -\alpha l C$  donc  $\log I/I_0 = \alpha l C / 2.3$ , on pose  $\alpha/2.3 = \epsilon$  (coefficient d'absorption)

**Donc on a finalement la relation ;  $\log_{10} = \epsilon l C$**

- $\epsilon$  coefficient d'absorption molaire ( C en mol/l et l en cm)
- $\epsilon$  coefficient d'absorption spécifique( C en g/l et l en cm)
- on dit aussi coefficient d'extinction molaire spécifique

### Remarques

1- si c'est exprimée en g/100ml et l en cm on pose ;  $\epsilon = E_{1cm}^{1\%}$  donc

$$D.O = E_{1cm}^{1\%} \cdot C \cdot l$$

2- le coefficient d'absorption ou d'extinction molaire dépend essentiellement de la température, de la nature de substance , du solvant et de la longueur d'onde . En particulier on définit un coefficient d'absorption pour chaque longueur d'onde

2- Additivité de la loi de Beer-Lambert

Si l'on a un mélange de substances  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  alors la D.O du mélange sera de la forme ;

$$D.O_{\text{totale}} = D.O_1 + D.O_2 + D.O_3 + \dots + D.O_n$$

$$D.O_{\text{totale}} = (\epsilon_{1\lambda} C_1 + \epsilon_{2\lambda} C_2 + \epsilon_{3\lambda} C_3 + \dots + \epsilon_{n\lambda} C_n) l$$

3- les condition d'utilisation de la loi de Beer-Lambert

- La lumière mono chromatique
- Ne pas utiliser des solutions colloïdales afin d'éviter les pertes par réflexion ou diffusion
- Utiliser des solutions diluées  $C < 10^{-2} M$

### VIII) Dosage par absorptiomètre :

- Cas ou  $\epsilon$  et l sont connus ; on peut dans ce cas faire un dosage directe . Il suffit de mesurer la D.O de la solution et d'en déduire C en utilisant la relation  $D.O = \epsilon \cdot l \cdot C$
- Cas ou  $\epsilon$  et l sont inconnus : c'est la méthode du dosage indirect
  - on prépare différentes solutions étalons de concentrations  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$
  - on mesure les D.O pour chacune  $(D.O)_1, (D.O)_2, \dots, (D.O)_n$
  - on trace la courbe  $D.O = f(C)$

- on mesure finalement l'absorbance de la solution à étudier et on détermine graphiquement la concentration correspondante  $C_x$
- avant de tracer la courbe l'étalonnage il faut d'abord choisir une longueur d'onde appropriée en traçant le spectre  $D.O=f(\lambda)$ .
- cette longueur d'onde appropriée sera  $\lambda_{max}$ .

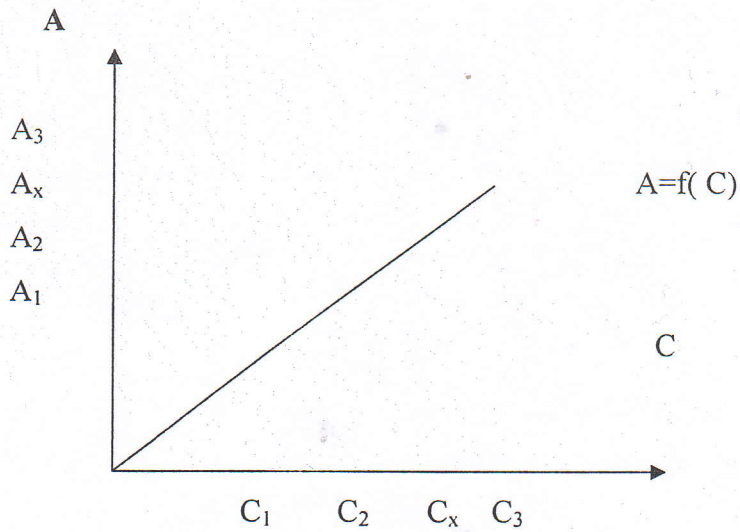


Figure1 : courbe d'étalonnage  $A= f(C)$

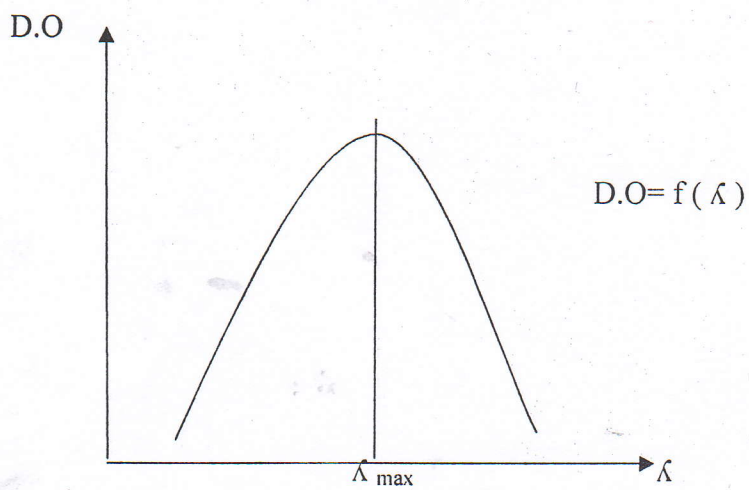


figure2 : courbe  $DO= f(C)$