

Spectroscopie UV-Visible

Pr. Franck DENAT
ICMUB UMR 5260
9, Av. Alain Savary
BP 47870 21078 Dijon
Franck.Denat@u-bourgogne.fr

Spectroscopie d'absorption UV-Visible

I. Introduction.

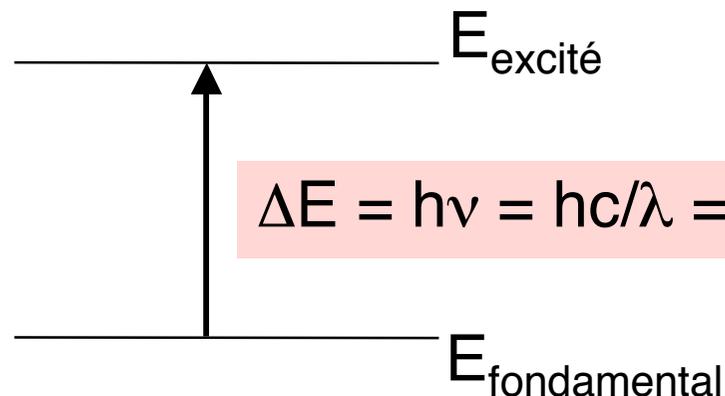
Spectroscopie : Etude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν s'il existe des transitions

nécessitant une énergie :

$$\Delta E = h\nu$$

($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js, cte de Planck)



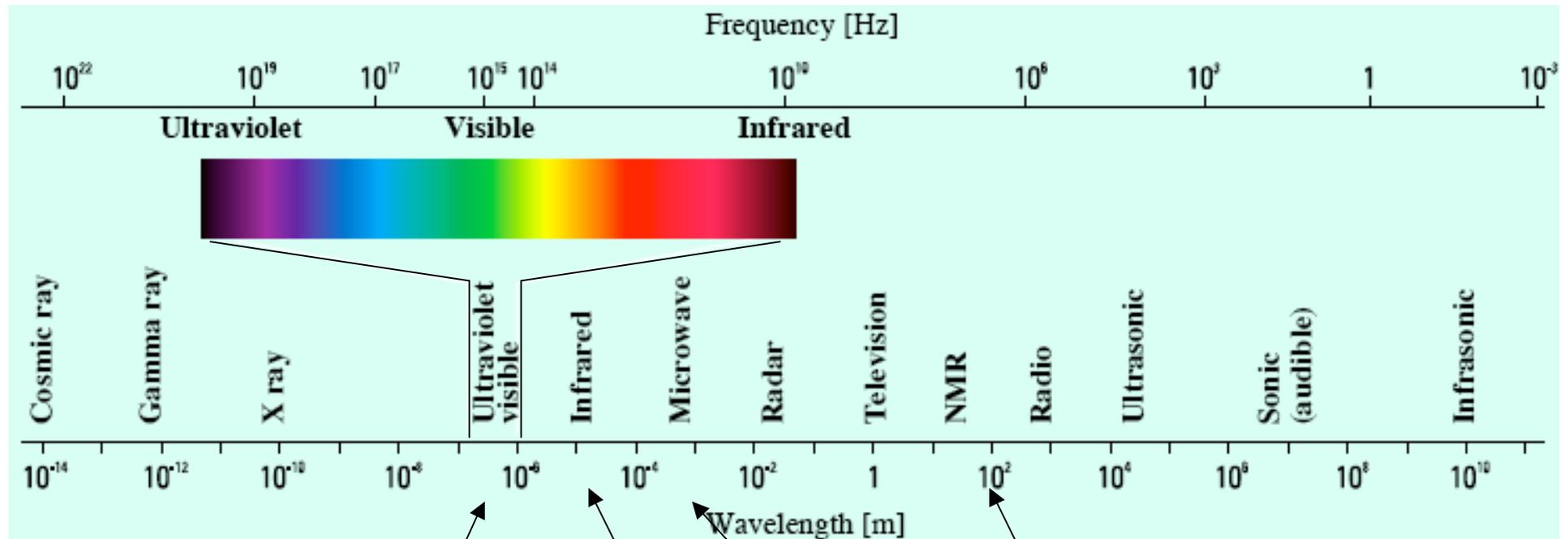
ν : fréquence

λ : longueur d'onde

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

Absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible : excitation d'électrons de valence.

II. Le spectre électromagnétique

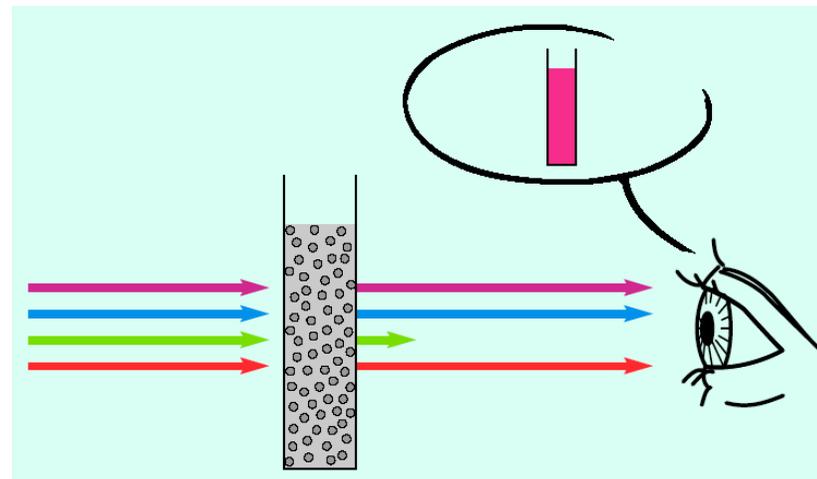
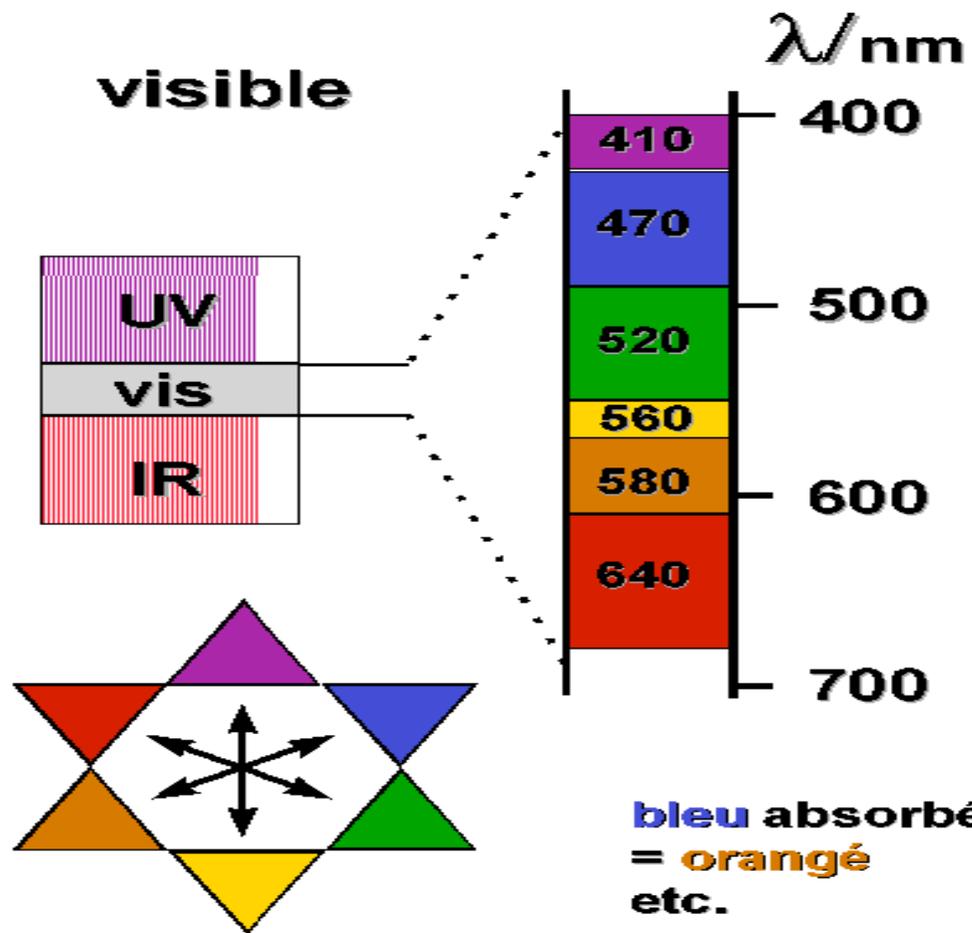


Excitation d'électrons de valence
190-400 nm : proche **UV**
400-700 nm : **Visible**
700-1100 nm : très proche IR

Modification d'états de spin nucléaire
Résonance **M**agnétique **N**ucléaire

Modification d'états de spin électronique
Résonance **P**aramagnétique **E**lectronique

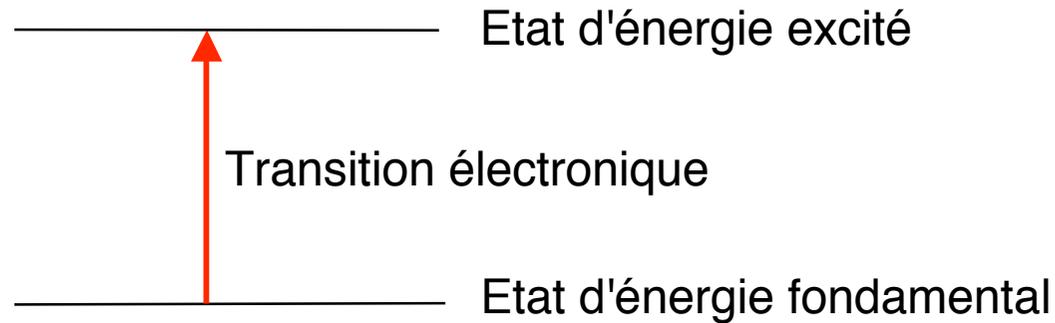
Transitions entre niveaux vibrationnels



II. Absorption moléculaire, spectre de bandes

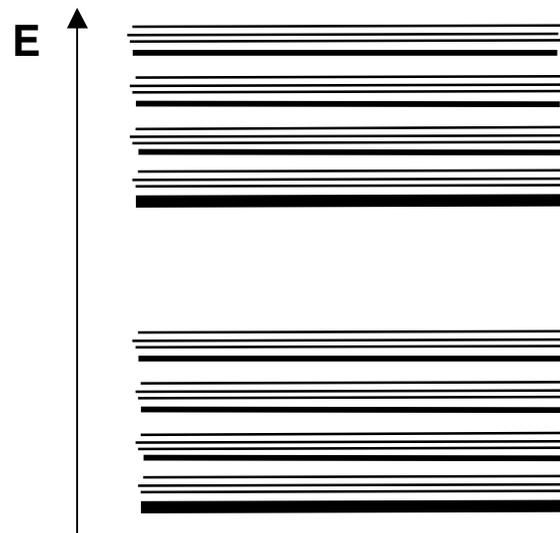
- dans un atome :

l'absorption du rayonnement donne naissance à une seule raie spectrale



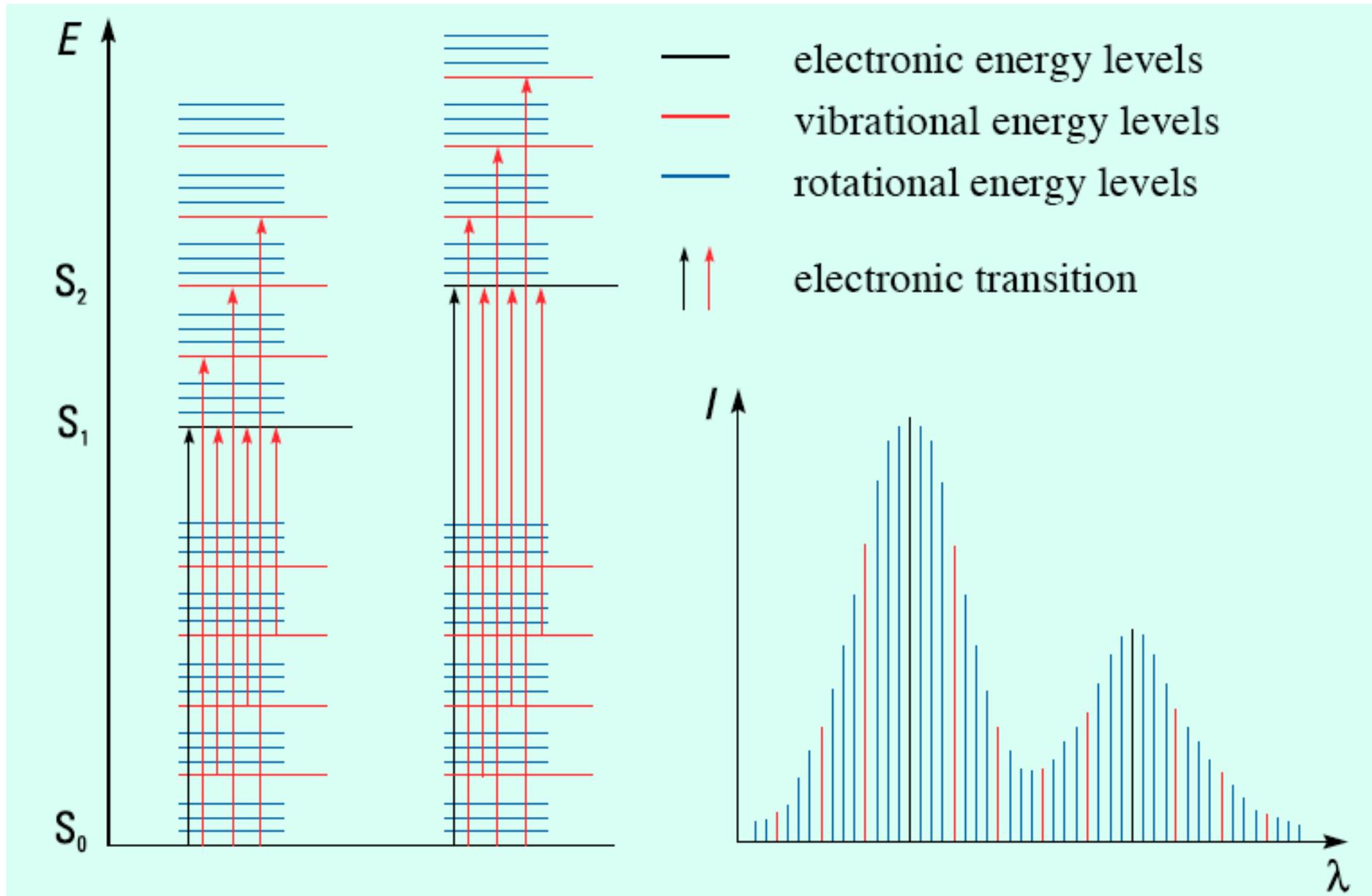
- dans une molécule :

les \neq états électroniques ont des domaines énergétiques larges, dus aux niveaux vibrationnels et rotationnels : $E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$

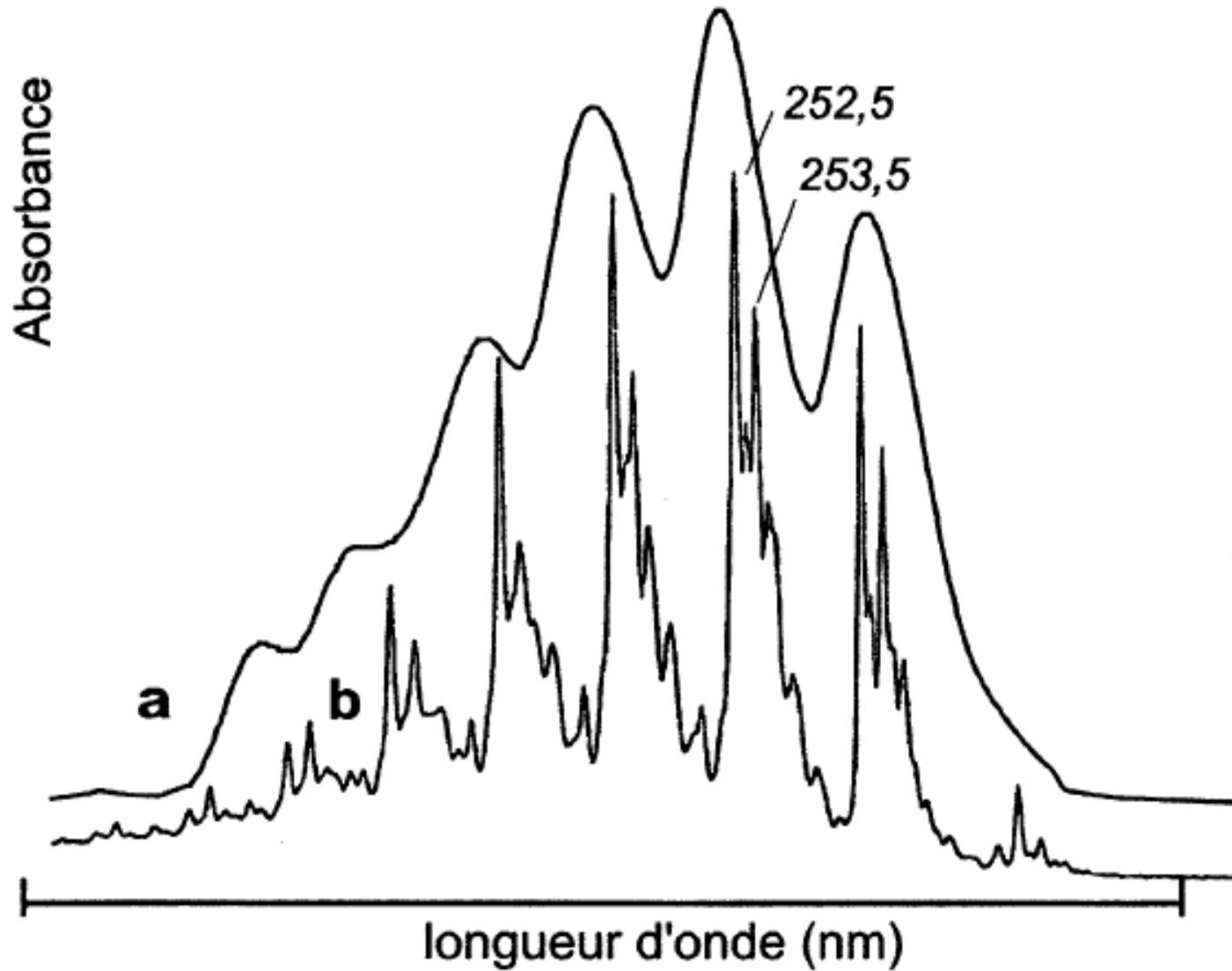


Rapport \approx 1000:50:1

→ spectre de **bandes**



Ex : spectre du benzène a) en solution , b) à l'état de vapeur (structure fine)



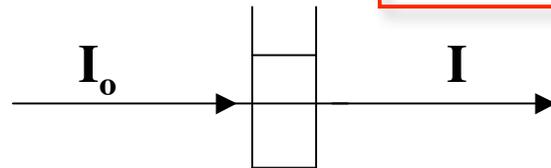
Le spectre UV-Visible est le tracé de **A (absorbance)** en fonction de λ (en nm)

Bande d'absorption caractérisée par :

sa position λ_{\max} (nm) et son intensité ϵ_{\max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ou **coefficient d'absorption molaire**

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$



T : transmittance

l : parcours optique (cm)

échantillon concentration c (mol.L⁻¹)

Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :

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

- analyses **quantitatives** (loi de Beer-Lambert)
- grande sensibilité : limite de détection $\approx 10^{-5}$ M
- précision : 1 - 5% erreur
- simplicité, rapidité.

III. Les différents types de transitions

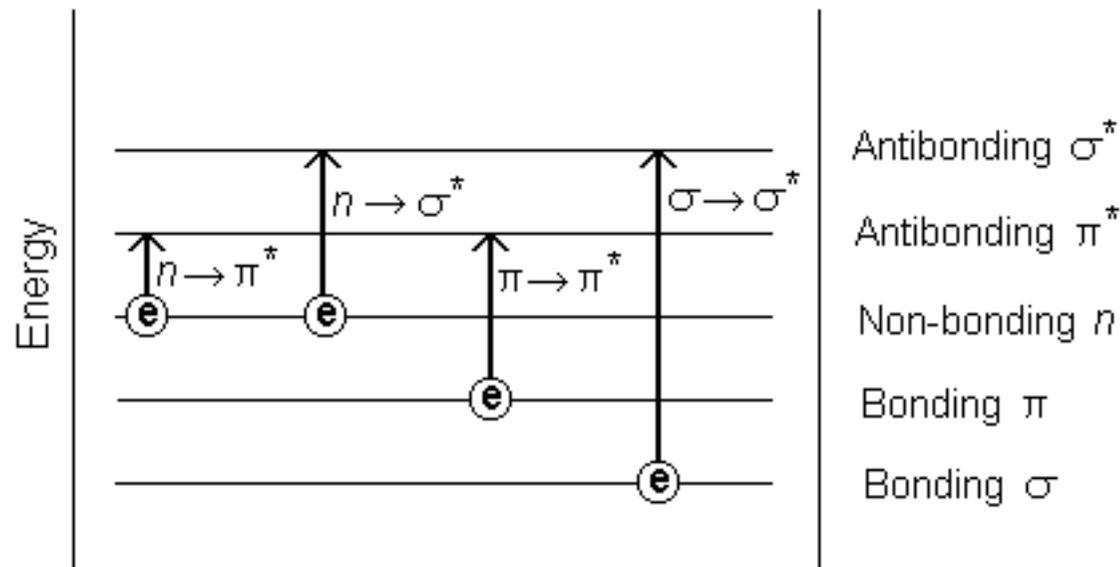
III.1. Dans les composés organiques

-transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$: $\lambda_{\max} < 150$ nm (UV lointain)

-transitions $n \rightarrow \sigma^*$: 150 nm $< \lambda_{\max} < 250$ nm, intensité moyenne ($50 < \epsilon < 2000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)

-transitions $\pi \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} > 190$ nm (> 400 nm pour systèmes très conjugués), forte intensité ($1000 < \epsilon < 10000$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)

-transitions $n \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} > 190$ nm, faible intensité ($10 < \epsilon < 100$ L.mol⁻¹.cm⁻¹)

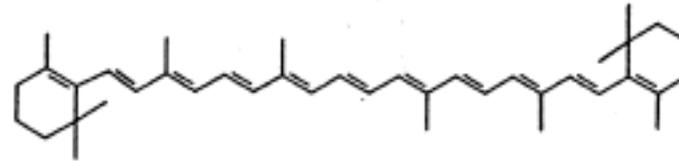
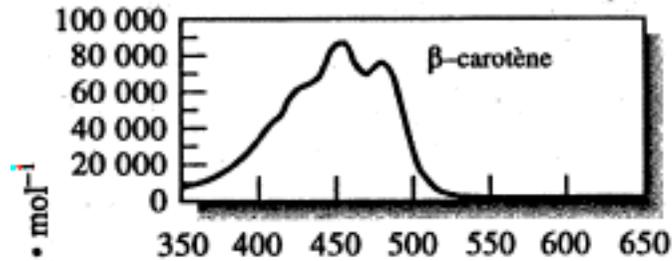


Valeurs de λ_{\max} et ϵ pour quelques chromophores

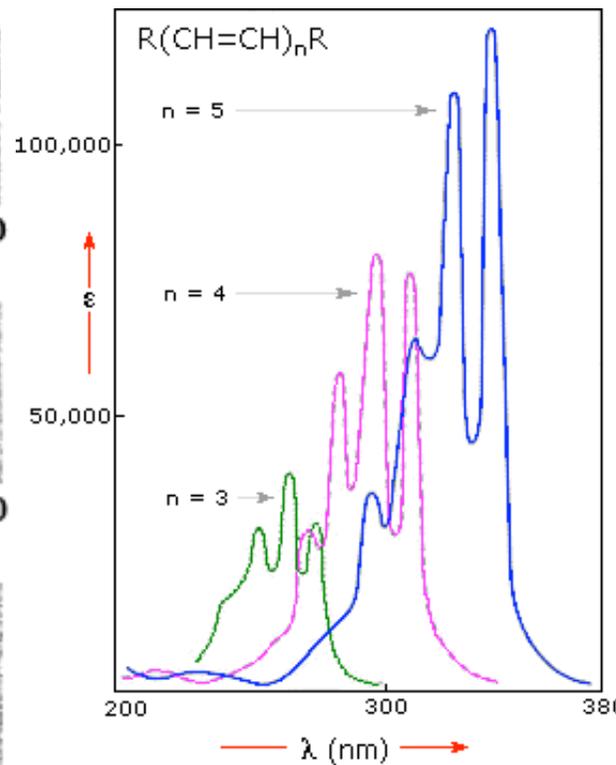
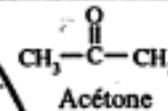
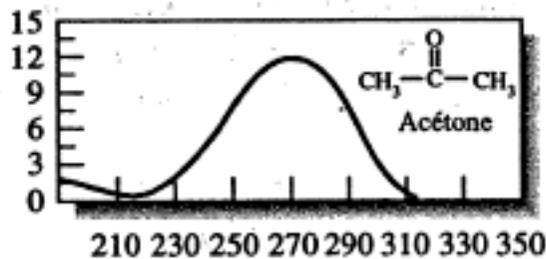
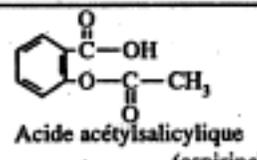
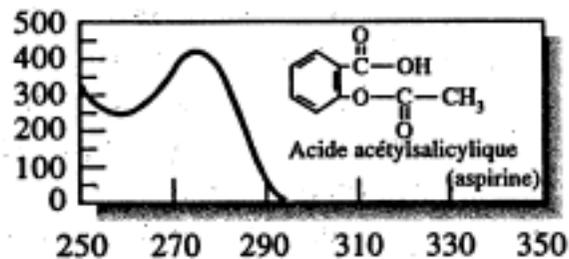
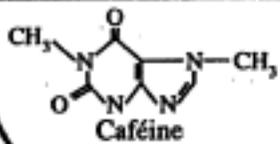
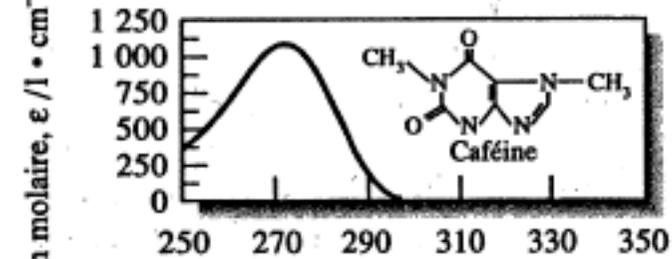
Chromophore : groupement présentant une absorption caractéristique dans l'UV ou le visible

<i>Chromophore</i>	<i>Transition</i>	<i>λ_{\max}</i>	<i>$\log(\epsilon)$</i>
nitrile	η to π^*	160	< 1.0
alkyne	π to π^*	170	3.0
alkene	π to π^*	175	3.0
alcohol	η to σ^*	180	2.5
ether	η to σ^*	180	3.5
ketone	π to π^*	180	3.0
	η to π^*	280	1.5
aldehyde	π to π^*	190	2.0
	η to π^*	290	1.0
amine	η to σ^*	190	3.5
acid	η to π^*	205	1.5
ester	η to π^*	205	1.5
amide	η to π^*	210	1.5
thiol	η to σ^*	210	3.0
nitro	η to π^*	271	< 1.0
azo	η to π^*	340	< 1.0

Exemples de spectres de composés organiques



Conjugaison : rapprochement des orbitales π et π^* : $\lambda \nearrow$



$\lambda \nearrow$: effet bathochrome

$\lambda \searrow$: effet hypsochrome

$\epsilon \nearrow$: effet hyperchrome

$\epsilon \searrow$: effet hypochrome

Conjugaison; mais aussi :
effets de substituants (NR_2 ,
 OH , OR , X, \dots),
effets de solvant (polarité),...

Règles de Woodward-Fieser \rightarrow estimation de λ_{max}

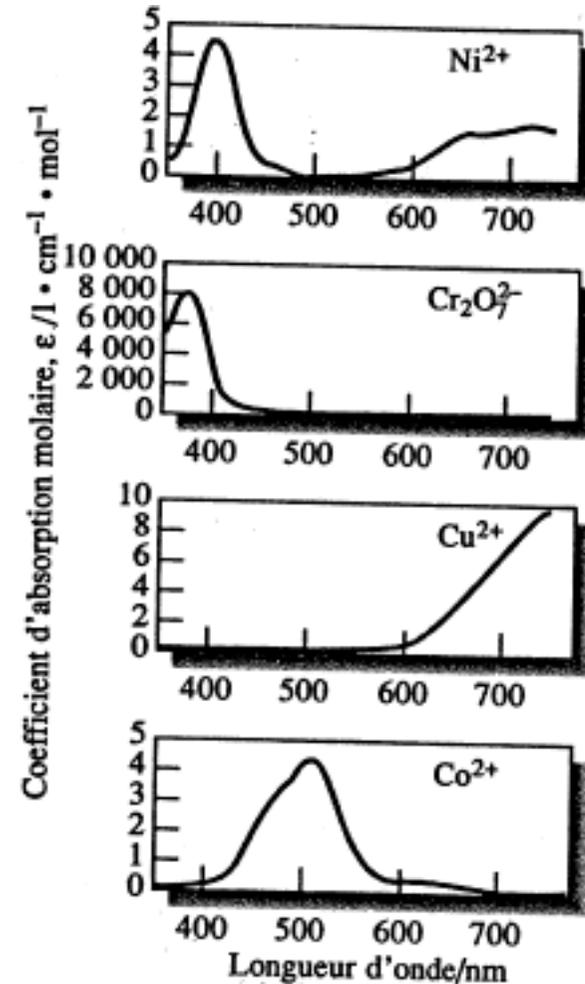
III.2. Dans les espèces inorganiques

Transitions électroniques entre orbitales d

Exemples de spectres de solutions aqueuses d'ions de métaux de transition :

λ_{\max} et ϵ dépendent de :

- la nature du métal
- son degré d'oxydation
- son environnement (géométrie, champ de ligand)



III.3. Dans les complexes de transfert de charge

Transition électronique d'un donneur vers un accepteur

Ex : Fe(III)-thiocyanate

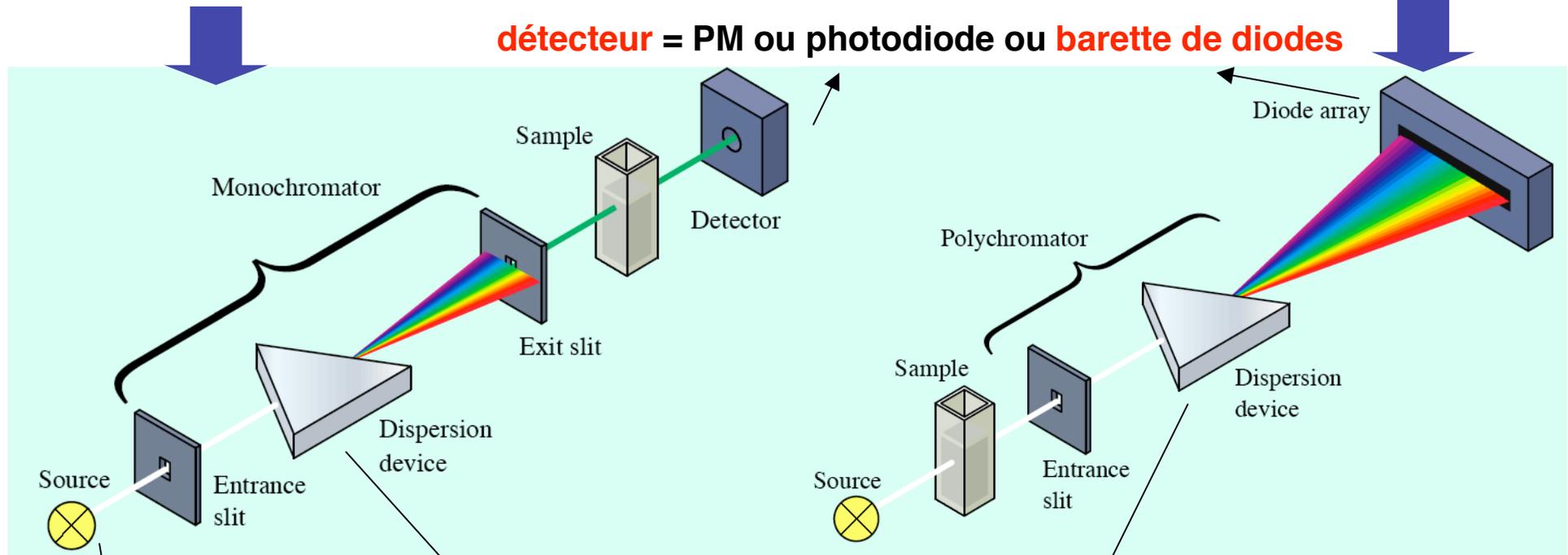
Forte intensité : $\epsilon > 10000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

IV. Appareillage

Spectromètre "monocanal"

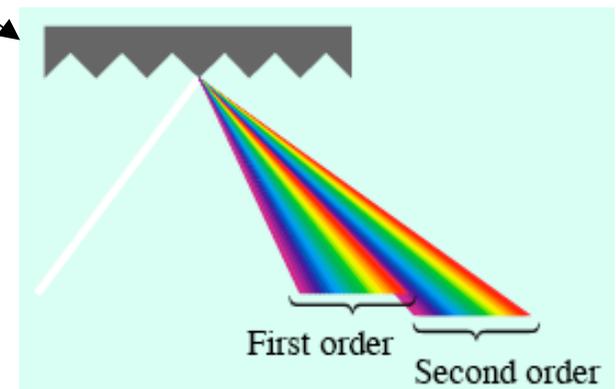
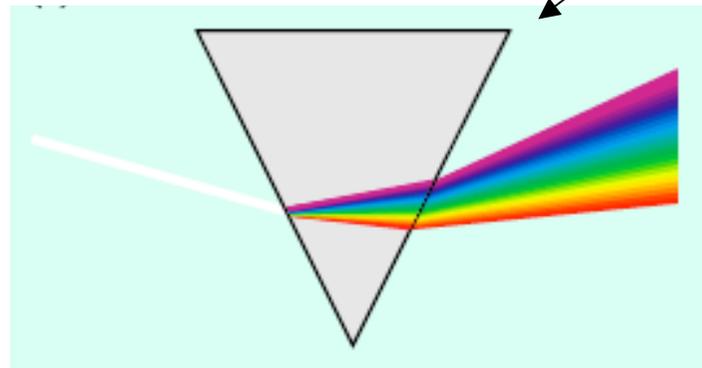
Spectromètre "multicanaux", à optique inversée

détecteur = PM ou photodiode ou **barette de diodes**



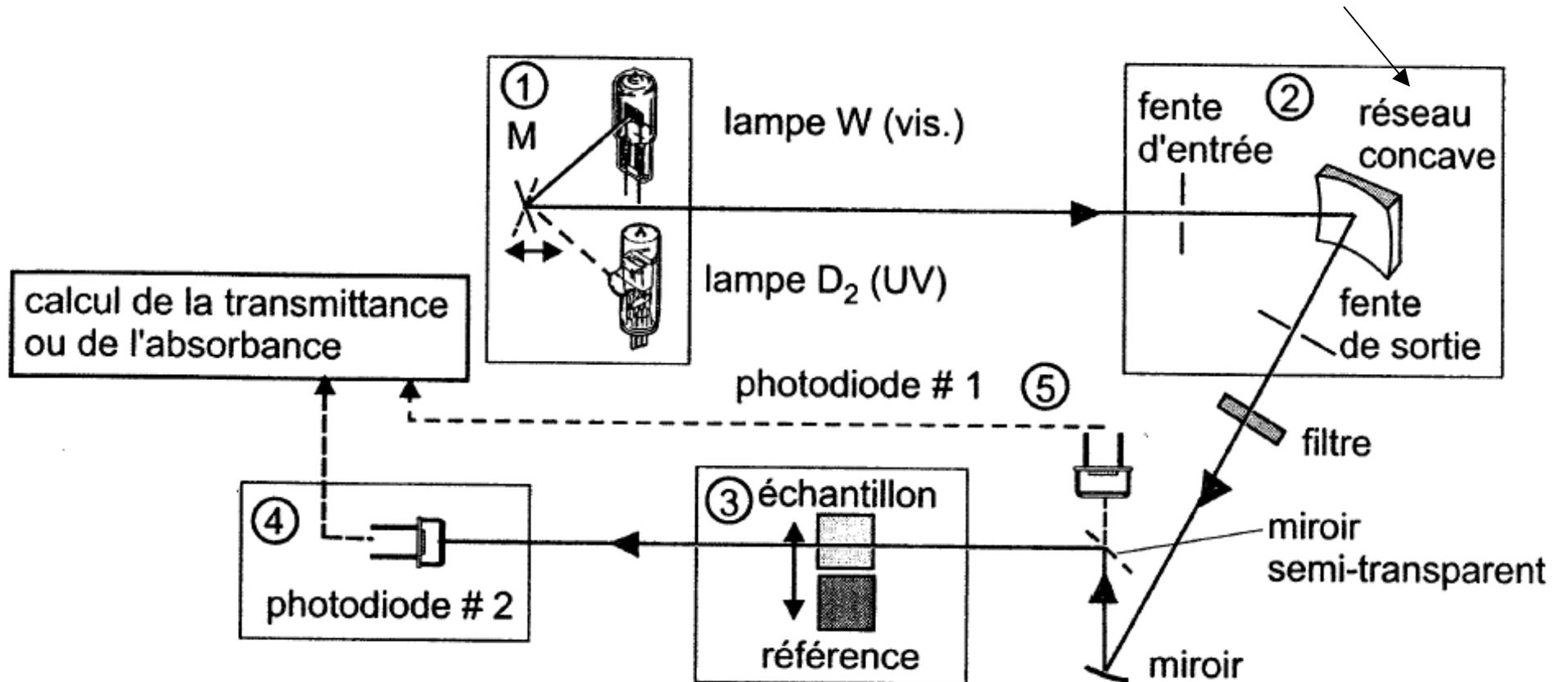
lampe W ($\rightarrow 350$ nm)
+ lampe D₂ (< 350 nm)
(ou lampe Xe pulsé)

Système dispersif : prisme ou réseau (1200 traits / mm)

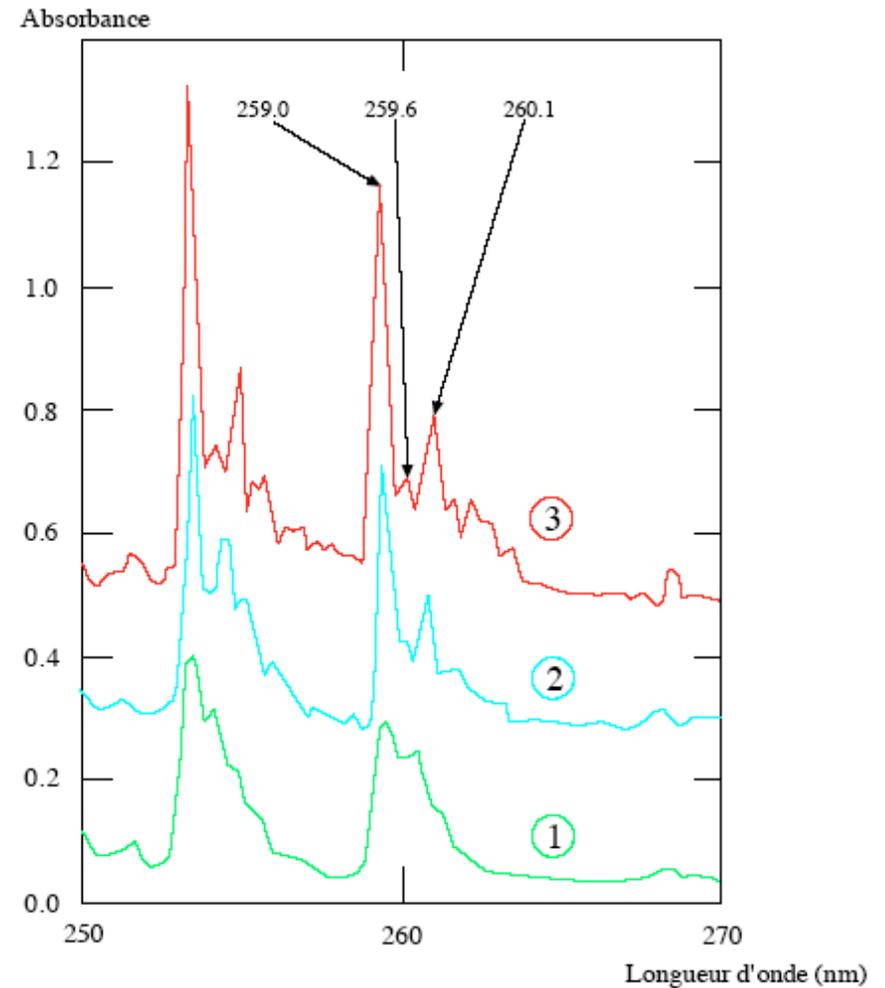
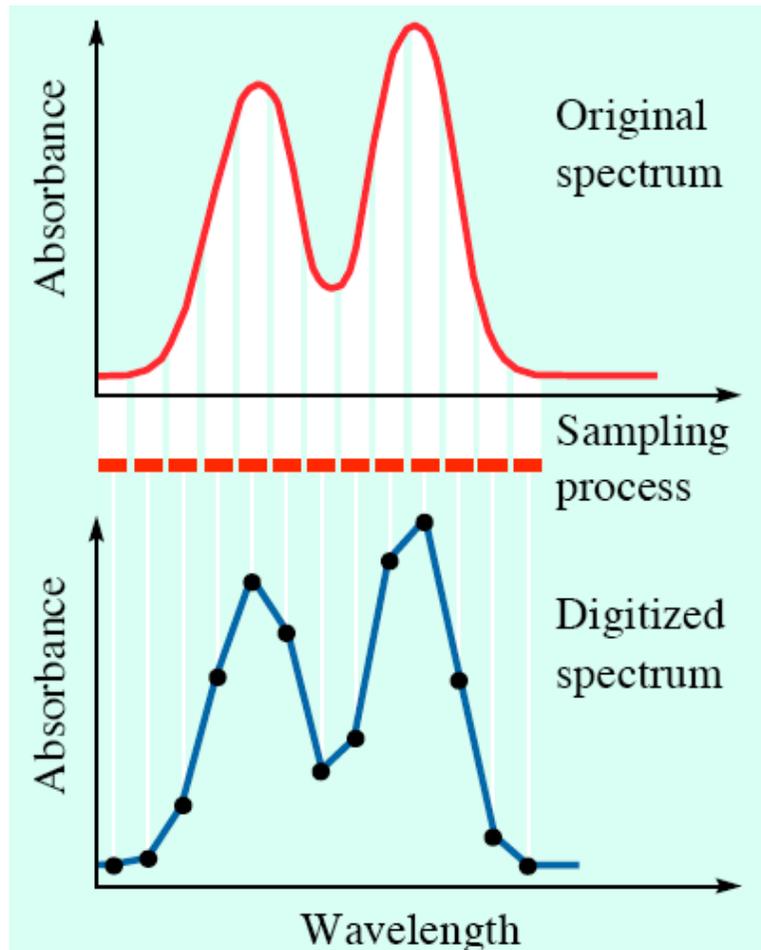


IV.1. Spectromètre à simple faisceau monocanal

Réseau tournant : balayage

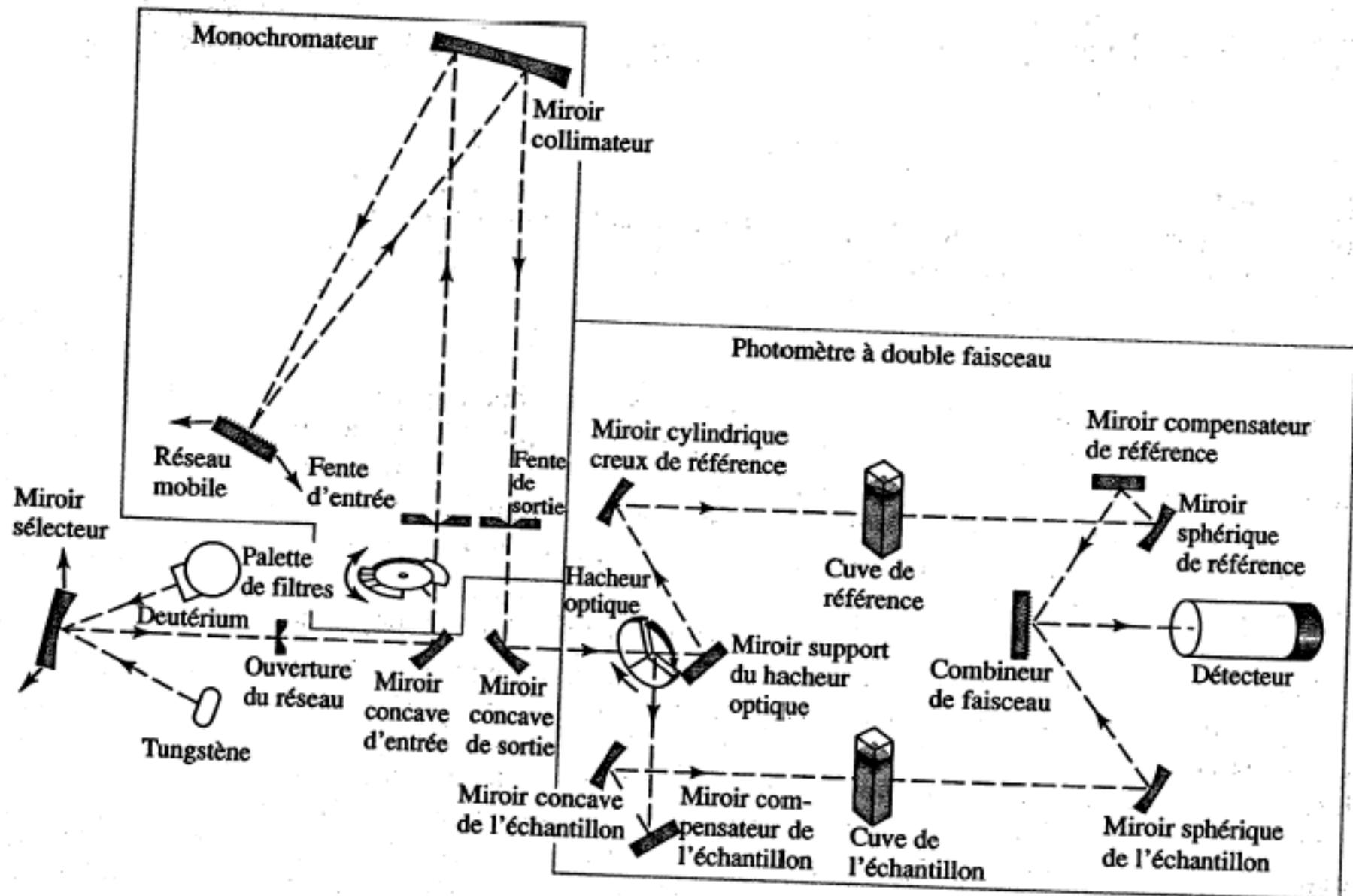


Largeur de fente (bande passante) \searrow \rightarrow résolution \nearrow mais rapport signal/bruit (S/N) \searrow

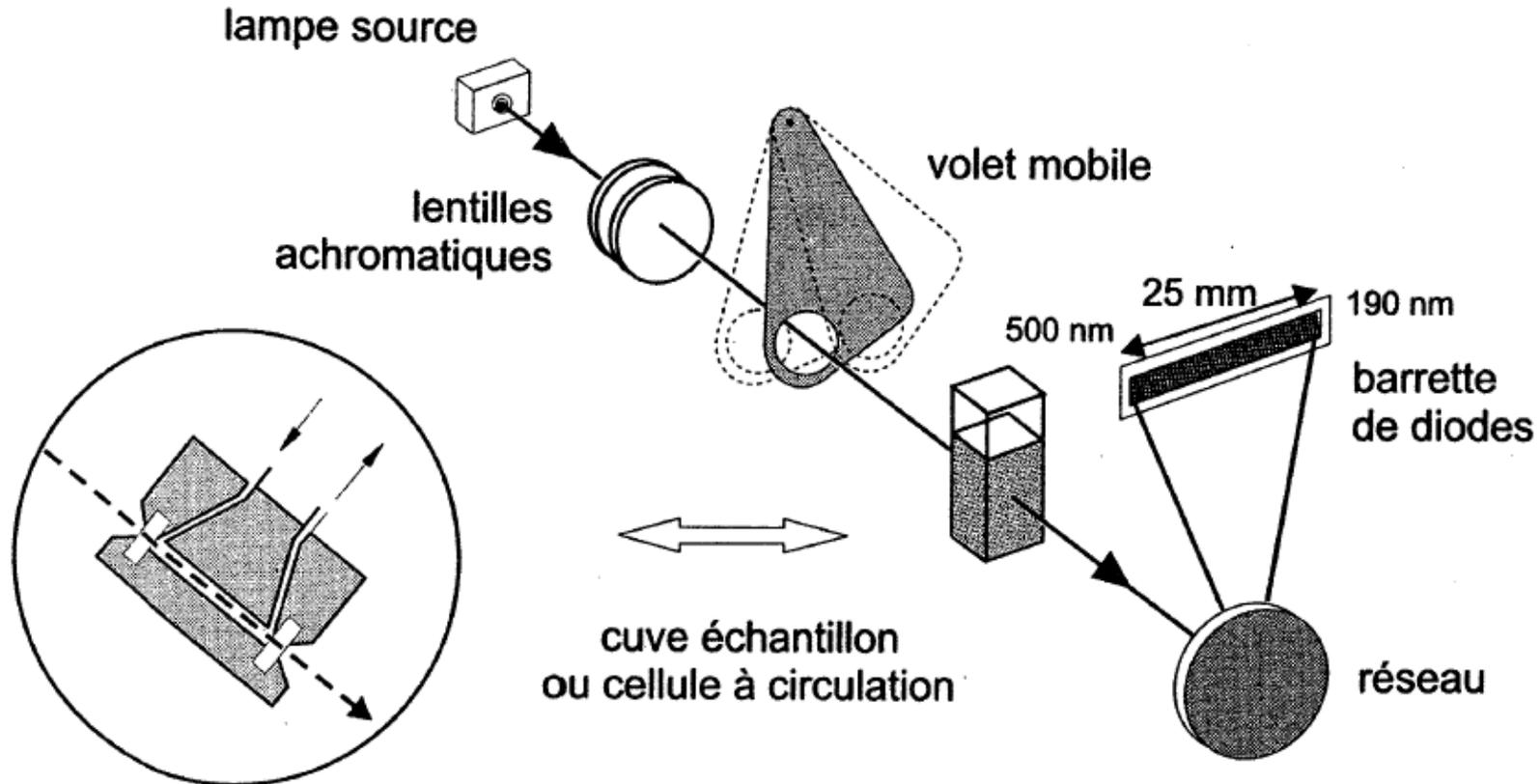


Effet de la largeur de fente spectrale sur le spectre du benzène
(largeur de fentes: ①:2 ②:1 ③:0.5nm)

IV.2. Spectromètre à double faisceau



IV.3. Spectromètre multicanaux (à barette de diodes)



- ☺ - spectromètre “lumineux” : S/N élevé
- observation “instantanée” de tout le spectre (qqes ms) → détecteur **HPLC**
- ☹ - résolution médiocre

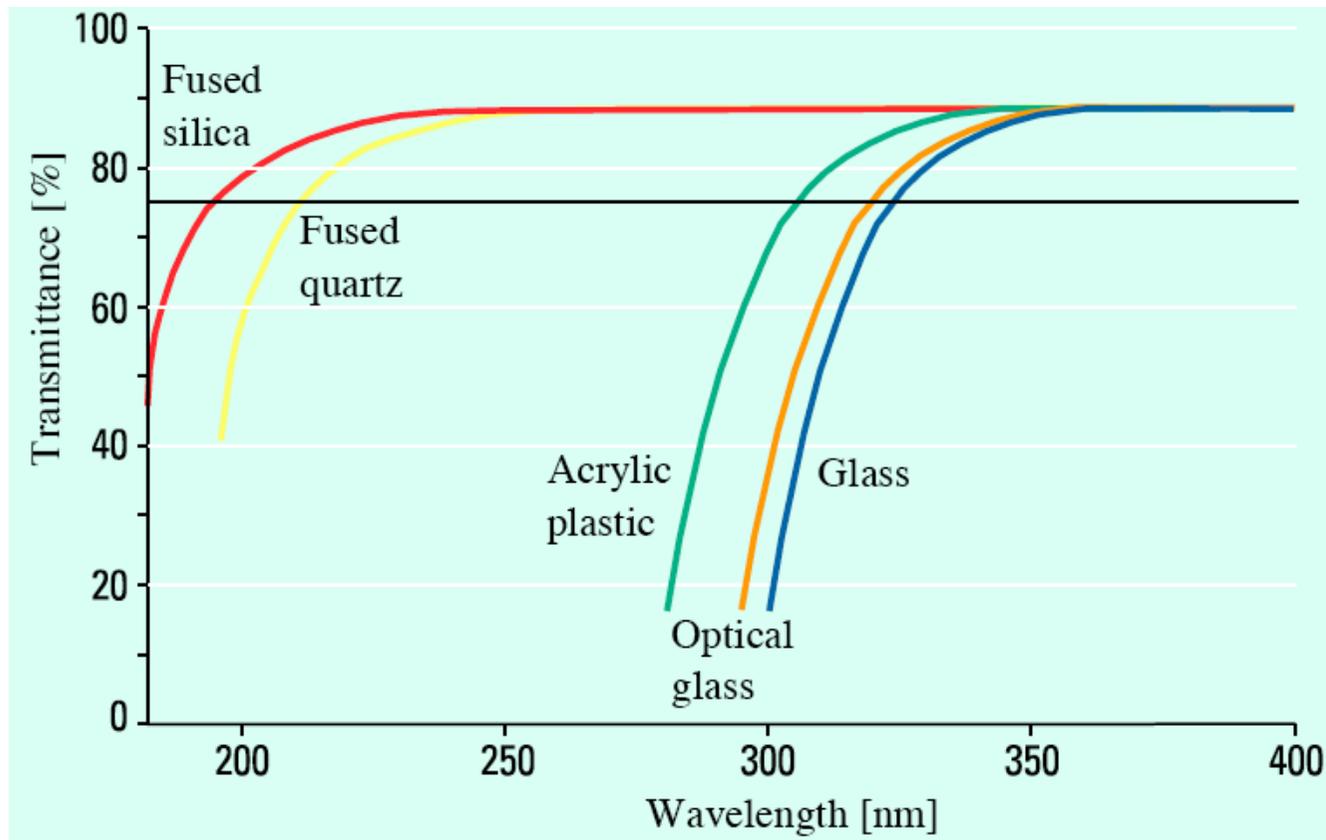
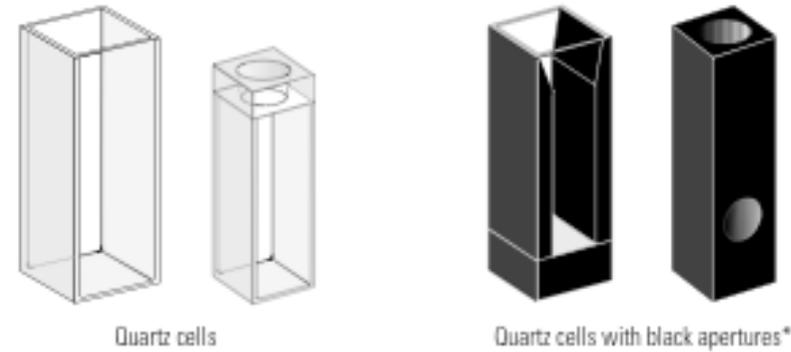
V. Préparation des échantillons

Le plus souvent liquides

V.1. Cellules (cuves)

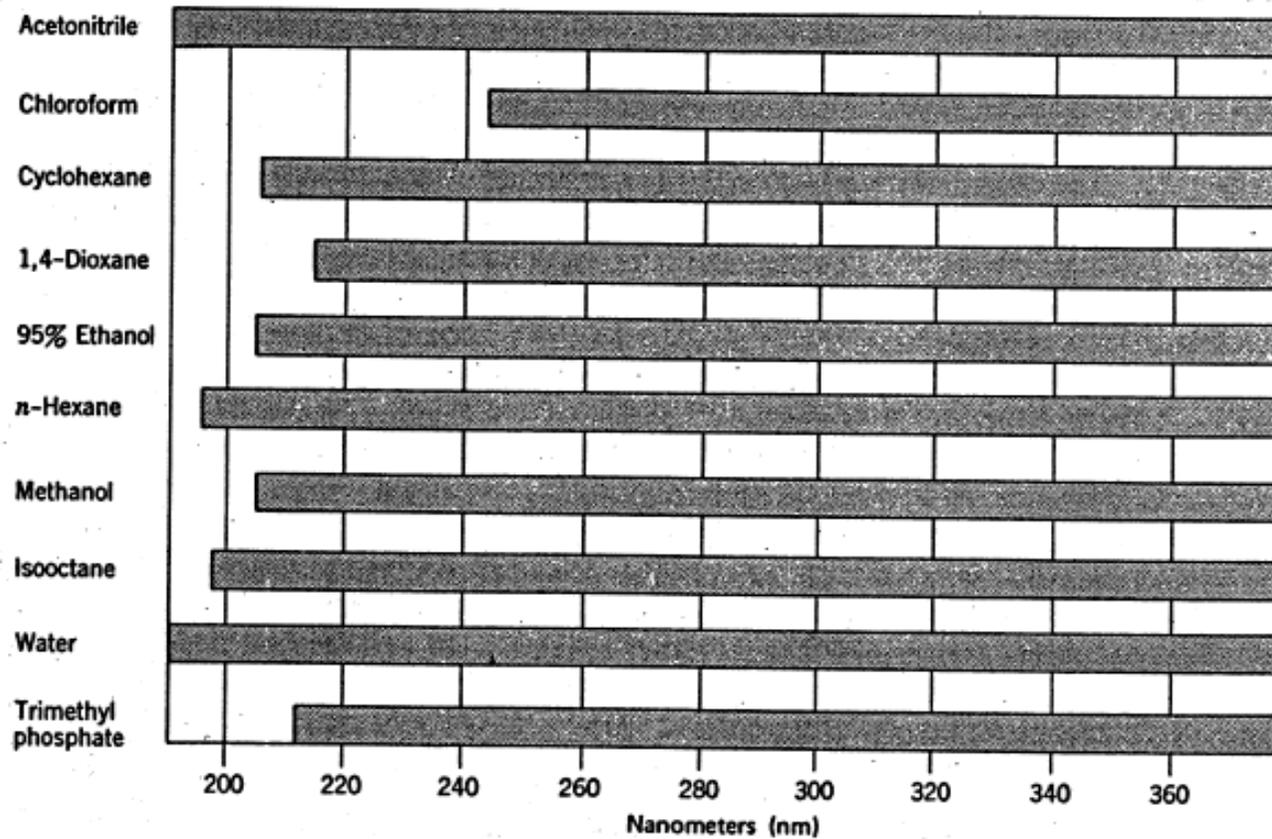
$l = 1$ à 100 mm (standard 1 cm)

Plastique, verre, quartz

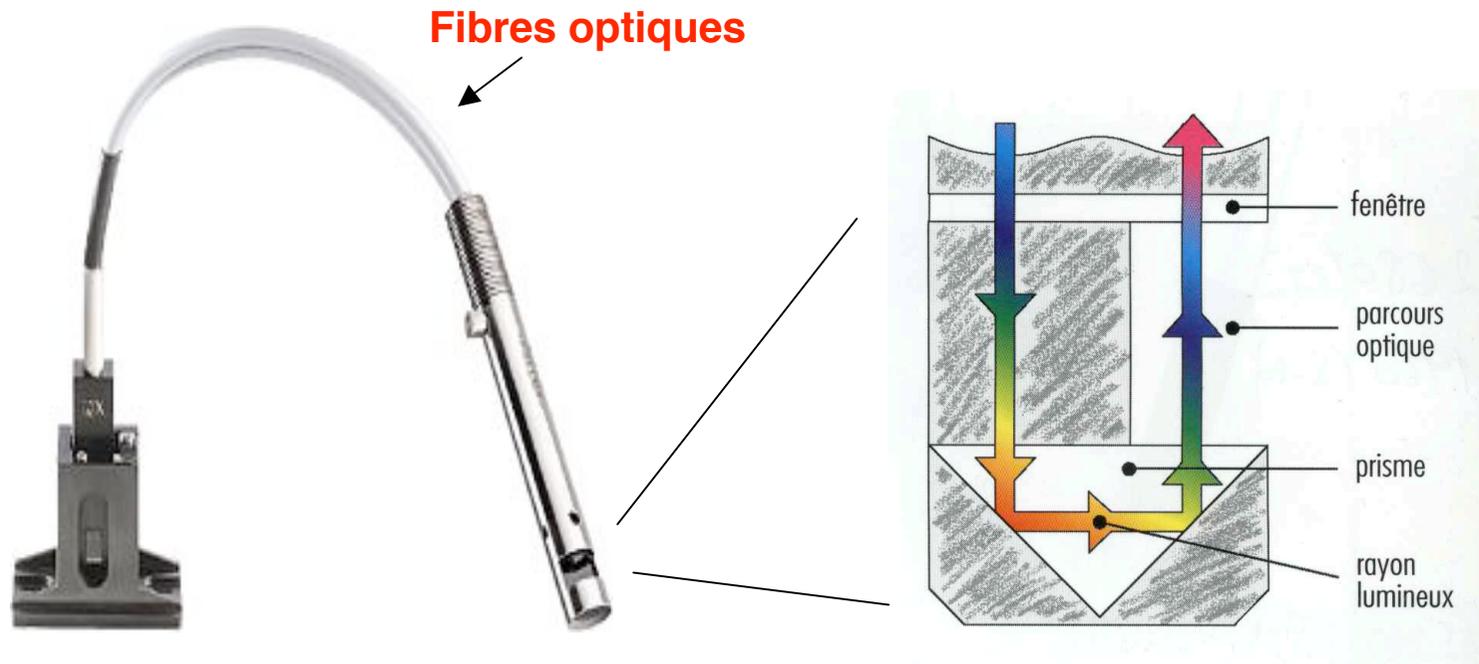


V.2. Solvant

- pouvoir de dissolution
- transparent dans la zone d'intérêt
- "spectrophotometric grade" : absence d'impuretés, agents stabilisants,...
- solvants volatils : boucher la cellule



V.3. Sondes à immersion

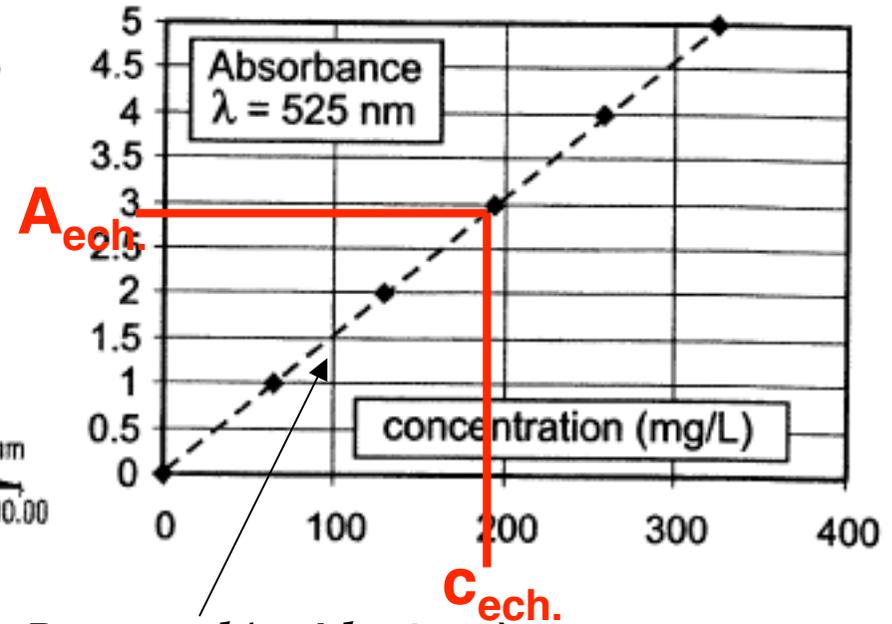
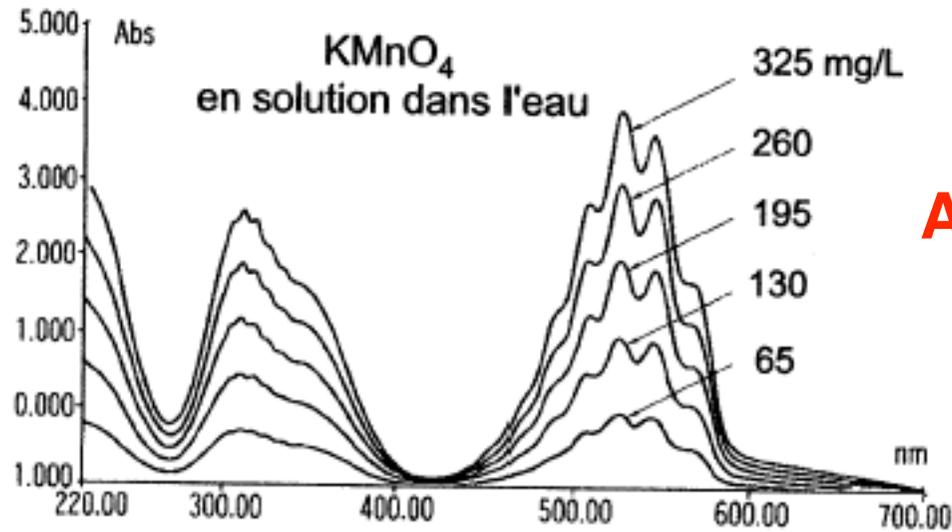


Exemples d'applications:

- mesures en ligne pour le suivi de procédés
- mesures dans des environnements contaminés
- mesures dans des atmosphères explosives ou radioactives
- mesures de cinétiques de réactions

VI. Analyses quantitatives

Loi de Beer-Lambert :
$$A = \epsilon l c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$



Pente = ϵl (ϵ si $l = 1 \text{ cm}$)

- **Additivité** de la loi de Beer-Lambert :

Ex: mélange de 2 constituants

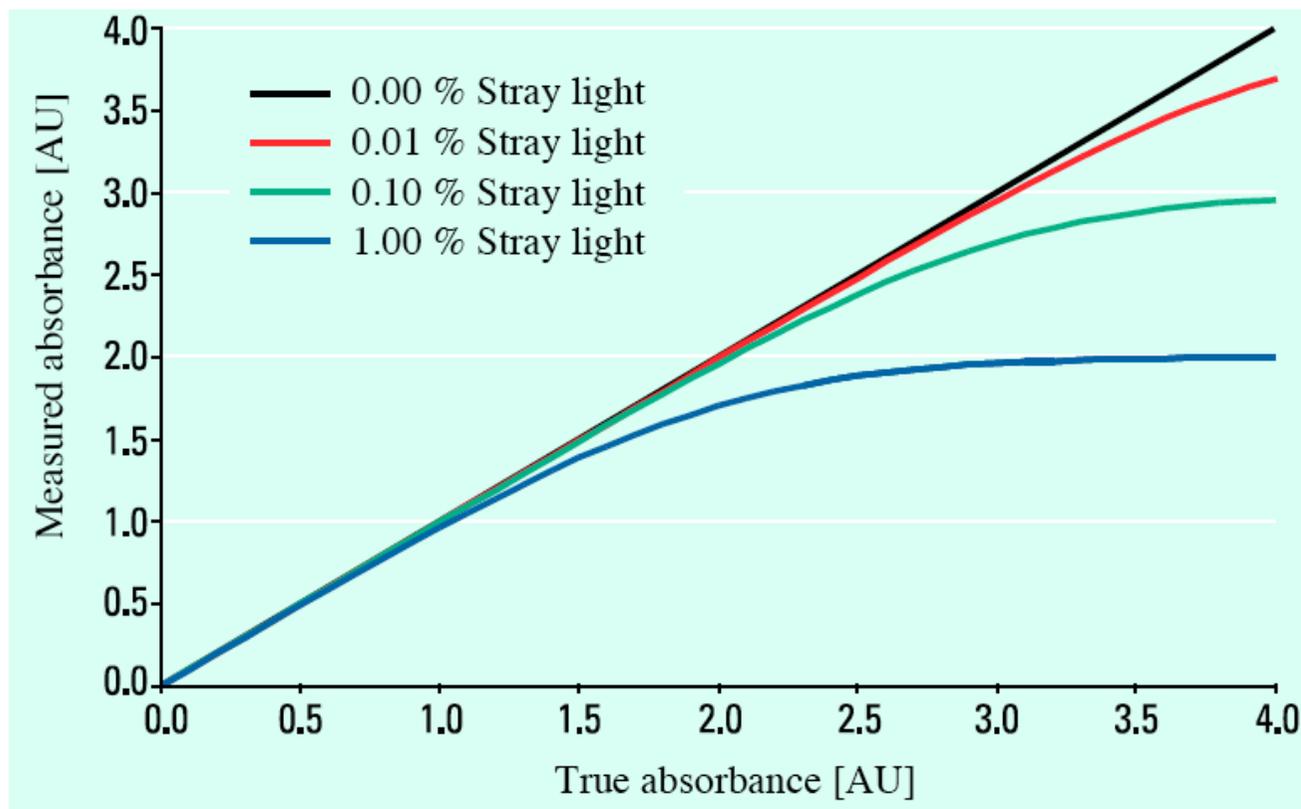
$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2 = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2)$$

- Analyse multicomposants :

mesure de A à autant de $\lambda \neq$ que de constituants dans le mélange

Limites de validité de la loi de Beer-Lambert :

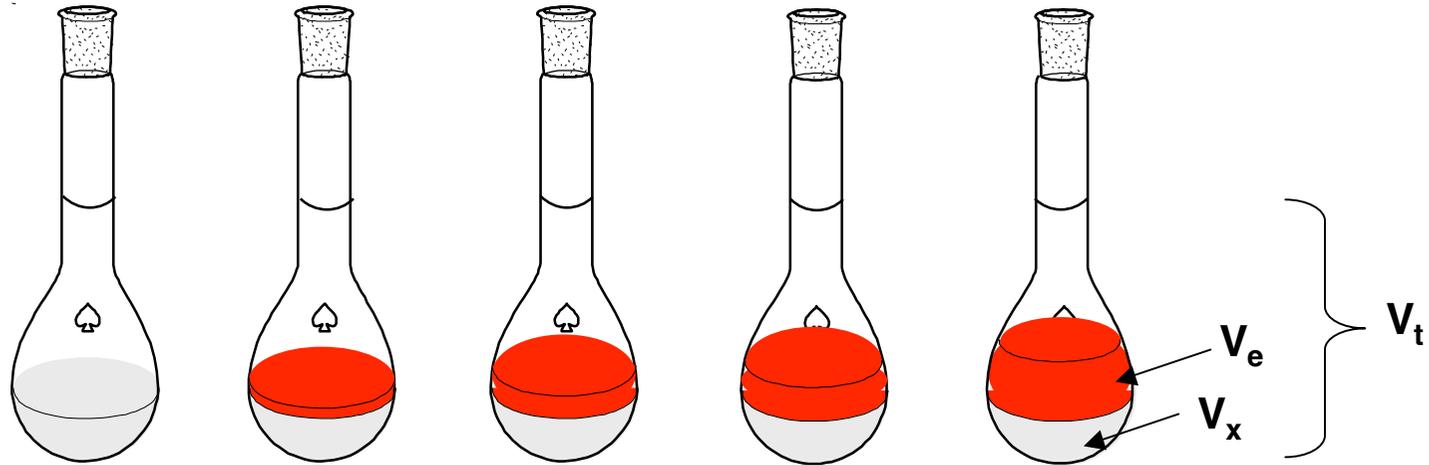
- solutions diluées ($c < 0,01 \text{ M}$)
- absence d'interactions soluté-solvant
- lumière monochromatique (impossible dans l'absolu)
- influence de la lumière parasite, **éviter de travailler à $A > 1,5$**



Les solutions étalons doivent avoir une composition voisine de celle des échantillons afin de minimiser les effets des divers constituants (**effet de matrice**)

→ Parfois difficile → **Méthode des ajouts dosés** :

On prélève plusieurs fois un volume V_x d'une solution d'un échantillon de [] c_x inconnue, on ajoute un volume croissant V_e d'une solution étalon de [] c_e



$$A = \epsilon l c_e V_e / V_t + \epsilon l c_x V_x / V_t = \epsilon l / V_t c_e V_e + \epsilon l / V_t c_x V_x = a V_e + b \quad \text{avec } a = \epsilon l / V_t c_e \text{ et } b = \epsilon l / V_t c_x V_x$$

$$c_x = \frac{b c_e}{a V_x}$$

Réaction simple $A \rightarrow B$:

A λ du point isobestique, A constant car $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon$

$$A = \varepsilon_A l c_A + \varepsilon_B l c_B = \varepsilon l (c_A + c_B) = \text{cte}$$

point isobestique

