

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

A -ANALYSE QUALITATIVE

I – HYDROCARBURES

I.1 – Alcanes linéaires

UV – lointain (transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$). (200 – 10 nm)

Exemple : $\lambda = 135$ nm pour l'éthane gazeux

Ramifications  déplacements vers les grandes λ

Exemple : $\lambda = 154$ nm pour le triméthyl-2,2,4-pentane

Les n-alcanes liquides utilisés comme solvants en spectroscopie UV-visible jusqu'à 170 nm.

I.2 – Cycloalcanes

cycloalcanes non tendus, l'absorption dans les mêmes zones que pour les n-alcanes.

Exemple: le cyclohexane utilisable jusqu'à 175 nm comme solvant en spectroscopie UV-visible.

Le cyclopropane $\longrightarrow$ caractère insaturé $\longrightarrow$ en solution, de faibles bandes d'absorption entre 190 et 195 nm.

I.3 - Alcènes

chromophore éthylénique $\longrightarrow$ absorption < 200 nm.

$\pi \longrightarrow \pi^*$

Exemple: L'éthylène, dans l'heptane $\longrightarrow$ une bande dont le maximum se situe à 173 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5000$).

Effet de la substitution

Les **substitutions** successives  des effets **bathochromes** ($\lambda_{\text{max}} = 180\text{-}195\text{ nm}$) plus marqués dans les éthyléniques tri et tétraalkylés.

Effet de la conjugaison

conjugaison de deux ou plusieurs liaisons π  effets les plus **importants**.

λ augmente avec le nombre de doubles liaisons .

Si $n > 5$  accroissement de λ_{max} devient moins rapide.
Les règles de calculs ne s'appliquent plus pour des valeurs de $n > 5$.

* allène (liaisons π non conjuguées) $\longrightarrow$ une bande à 241 nm ($\epsilon \approx 2000$). $C=C=C$

autres **cumulènes** $\longrightarrow$ plusieurs bandes dont la **longueur d'onde** et **l'intensité croissent** avec le nombre de doubles liaisons.

* doubles liaisons séparées par **deux atomes C** sp^3 ($C=C-C-C-C=C$)
 $\longrightarrow$ interaction plus faible mais effets non négligeables

Les électrons π des 2 liaisons ne peuvent être considérés c indpt.

* Au-delà, comportement analogue à celui observé pour des chromophores appartenant à des molécules différentes.

Effet de la conformation

Conformation s-cis ou s-trans du chromophore diénique $\longrightarrow$
énergie différente de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$

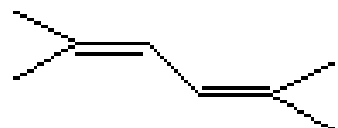
Les diènes acycliques $\longrightarrow$ forme s-trans (plus stable):



s-trans, $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$

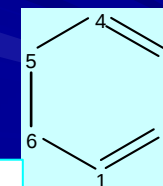
s-cis, $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$

Tableau 2.1 – Absorption UV de quelques diènes conjugués

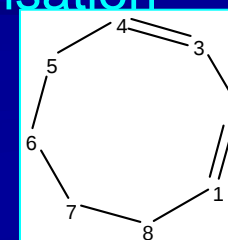
Diène conjugué	λ_{max} (nm)	Log ϵ
1) Acyclique (Ethanol)		
	233	
	243	4,4
2) Cyclique (isooctane)		
Cyclopentadiène-1,3	239	3,5
Cyclohexadiène-1,3	257	3,2
Cyclooctadiène-1,3	227	3,8 ← $\equiv$ cas acyclique

*deux premiers exemples  effet des substituants alkyles.

*cyclohexadiène-1,3 : conformation s-cis à cause de la cyclisation

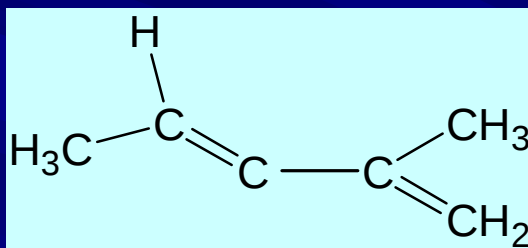


*Cyclooctadiène-1,3 proche de la conformation s-trans



coefficient d'extinction molaire, généralement plus élevé pour un dérivé s-trans (15000-25000) que pour un dérivé s-cis (5000-12000).

Mais, l'encombrement stérique  modification de ces valeurs (8500 pour le s-trans-diméthyl-2,4 pentadiène-1,3).



$$\epsilon = 8500$$

1-4 - Alcynes

Comparaison des spectres des polyynes conjuguées 

- énergie de la transition principale plus élevée et intensité des bandes beaucoup plus forte (≈ 5 fois) que pour les polyènes analogues

ex: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ $\lambda_{\text{cal}} = 214 + 30 = 244 \text{ nm}$

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ $\lambda_{\text{exp}} = 213 \text{ nm}$ énergie plus élevée que
pour le polyène  $\lambda + \text{faible}$

- deuxième série de bandes d'intensité faible et à peu près constante, du côté des grandes longueurs d'onde (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ peu permises).

Exemple : octyne-1 et octyne-2  bande faible vers 225 nm ($\epsilon \approx 100$) et bandes plus intenses vers 180 – 185 nm.

Tableau 2.2 – Bandes d'absorption des polyynes
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CEC})_n-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

n	Première transition		Seconde transition	
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
3	213	140000	283	
4	240	348000	330	373
5	265	442000	364	270
6	289	500000	395	192
8	330	705000	437	270
10	363	850000	471	220

ex: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

$$\lambda_{\text{cal}} = 214 + 30 = 244 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\text{exp}} = 213 \text{ nm}$$

Energie plus élevée que
 pour le polyène ,

→ λ + faible

- deuxième série de bandes d'intensité faible et à peu près constante, du côté des grandes longueurs d'onde (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ peu permises).

Exemple : octyne-1 et octyne-2 $\longrightarrow$ bande faible vers 225 nm ($\epsilon \approx 100$) et bandes plus intenses vers 180 – 185 nm.

n	Première transition		Seconde transition	
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
3	213	140000	283	
4	240	348000	330	373
5	265	442000	364	270
6	289	500000	395	192
8	330	705000	437	270
10	363	850000	471	220

Tableau 2.2 – Bandes d'absorption des polyynes $(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

I.5 – Hydrocarbures aromatiques

Grande symétrie de ces molécules  spectres très caractéristiques (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$)

Trois types de bandes:

- Type 1 : bandes faible ($\epsilon \approx 10^2 - 10^3$) avec souvent une structure vibrationnelle complexe vers grandes λ .

Notation: 1L_b ou α

- Type 2 : bandes moyennes ($\epsilon \approx 10^4$) avec souvent une structure vibrationnelle, λ intermédiaires.

Notation: 1L_a ou β .

- Types 3 : bandes très intenses ($\epsilon \approx 10^5$) aux courtes λ et parfois dédoublées.

-Notation : 1B (éventuellement 1B_a et 1B_b).

Cas du benzène

Spectre: * 260 nm, bande peu intense ($\epsilon \approx 200$) dotée d'une structure vibrationnelle très nette (1L_b).

* 200 nm, bande moyenne ($\epsilon \approx 7000$) , sous forme d'épaulement (1L_a).

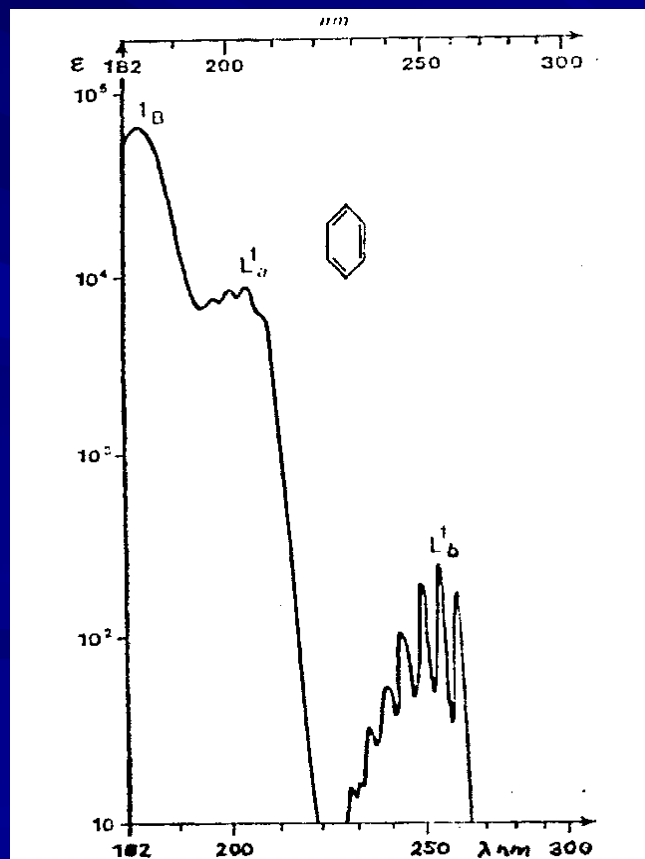
* 185 nm, bande très intense ($\epsilon \approx 50000$) (1B)

$\lambda = 185 \text{ nm}$

$\epsilon \approx 50000$

1B

Spectre UV du benzène



$\approx 200 \text{ nm}$

$\epsilon \approx 7000$

1L_a ou β

260 nm

$\epsilon \approx 200$

1L_b ou α

transition correspondant à la bande 1L_b **interdite** pour des raisons de symétrie $\longrightarrow$ la faible intensité de la bande ($\epsilon \approx 200$).

bande correspondante (1L_b) déplacée vers le visible et en général, intensifiée par alkylation $\longrightarrow$ effet bathochrome maximum avec quatre groupements alkyle.

Exemple : p-xylène	$\lambda_{\max}$	274 nm	($\epsilon \approx 460$)
1,2,4,5-tetraméthylbenzène	$\lambda_{\max}$	279 nm	($\epsilon \approx 820$)
Hexaméthylbenzène	$\lambda_{\max}$	279 nm	($\epsilon \approx 300$)
dans l'hexane			

benzène $\longrightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} 260 \text{ nm} \\ \epsilon \approx 200 \\ ^1L_b \text{ ou } \alpha \end{array} \right.$

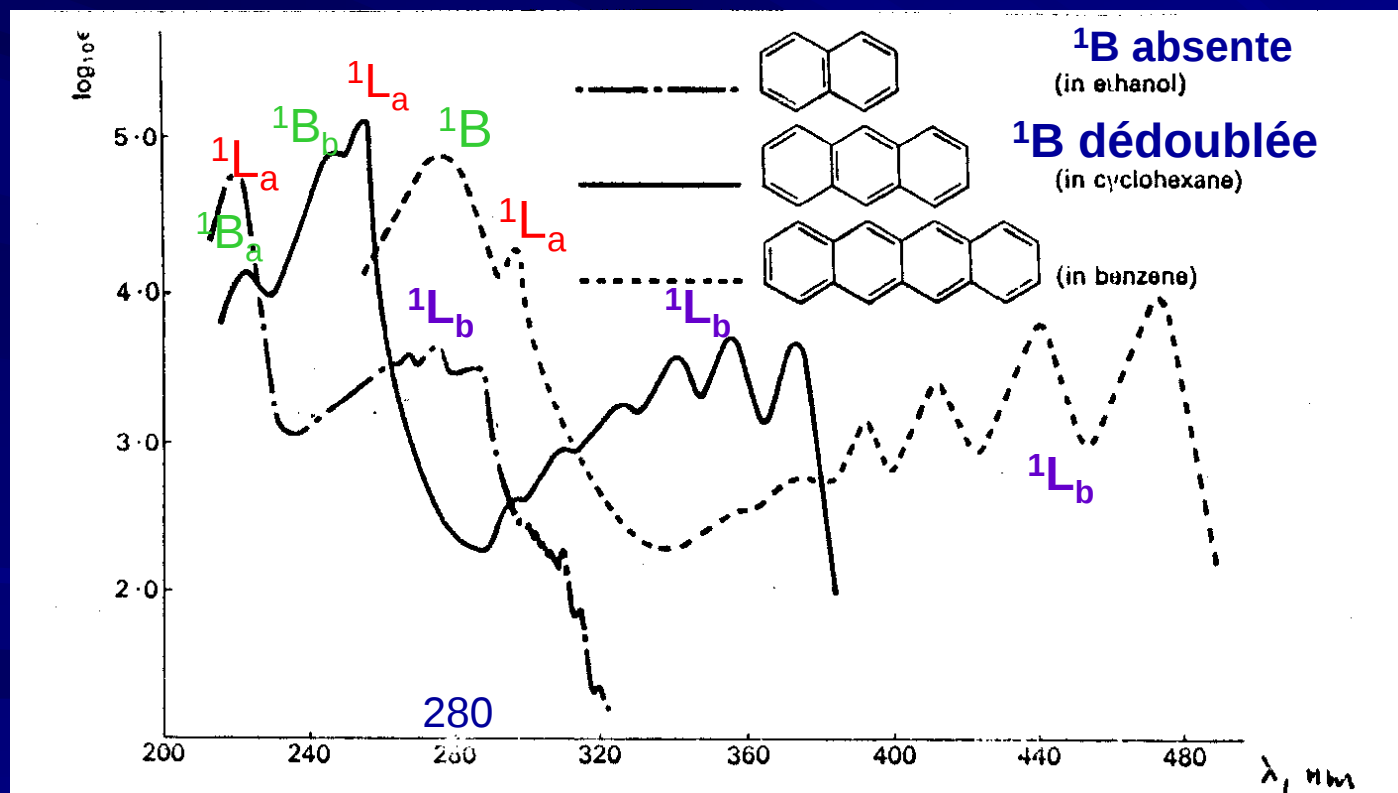
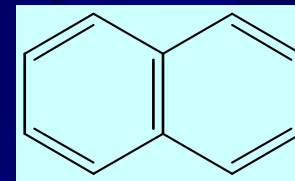
bande 1L_a (204 nm)  caractère de **transfert de charge** dans les dérivés du benzène



effet bathochrome accentué dans **solvants polaires** car cette bande de transfert de charge a un fort moment dipolaire de transition  ***stabilisation de l'état excité qui est très polaire.***

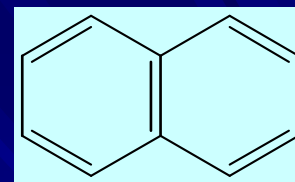
Cas des composés aromatiques supérieurs:

- * Trois types de bandes comme pour le benzène
- * première bande parfois absente, exemple : anthracène
- * **fusion** cyclique **linéaire**  spectres semblables à celui du benzène mais déplacement bathochrome progressif avec le nombre de noyaux intervenants



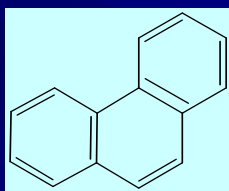
spectres UV d'hydrocarbures aromatiques
polycycliques de fusion linéaires

- * Trois types de bandes comme pour le benzène
- * première bande parfois absente, exemple : anthracène

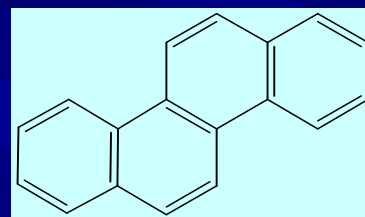


* **fusion** cyclique **linéaire** → spectres semblables à celui du benzène mais déplacement bathochrome progressif avec le nombre de noyaux intervenants

- * Fusions **angulaires** de noyaux benzéniques, exemples :



phenanthrène



chrysène

→ **Spectres plus complexes**, déplacements bathochromes **non réguliers** comme observés pour la série linéaire

Cas du biphényle

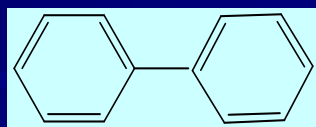
- bande faible 270-290 nm ($\log \epsilon \approx 3$) $\equiv$ à la 260 du Bz
- 250 nm, bande de TC intense, masque la 1ère génlt
- Autres bandes $\equiv$ Bz

* Noyaux benzéniques **coplanaires** $\longrightarrow$ **grande conjugaison**

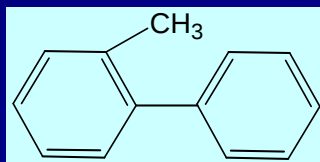
$\longrightarrow$ valeurs maximales de λ et de ϵ

* état gazeux et en solution $\longrightarrow$ angle entre les phényles est d' $\approx 45^\circ$

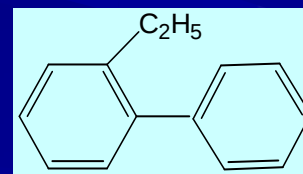
* Introduction d'un **groupe encombrant**, particulièrement en position **ortho** de la molécule biphényle $\longrightarrow$ augmentation de l'angle entre les **phényles** $\longrightarrow$ **diminution de la conjugaison effective** $\longrightarrow$ **diminution de λ et de ϵ**



$\lambda = 249$ (TC)
 $\epsilon = 14500$
Intense, masque
la 1ère génlt



236,5
10500



233
9000
Avec Encombrement
stérique plus grand, cette
bande de TC disparaît
 $\longrightarrow$
Spectre $\equiv$ à celui du Bz

Biphényle : - bande faible 270- 290 nm ($\log \epsilon \approx 3$) équiv. à la 260 du Bz.
-250 nm, bande de TC intense, masque la 1^{ère} généralement
- autres bandes équiv. Bz.

II – COMPOSES A FONCTION OXYGENEE

II.1-Alcool et Phénols

Cas des alcools

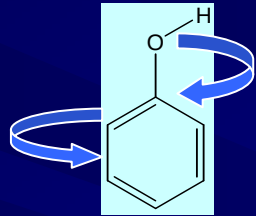
Alcools aliphatiques $\longrightarrow$ absorption faible vers 180-185 nm $\longrightarrow$
transition $n \longrightarrow \sigma^*$

Exemple: CH_3OH gazeux, $\lambda_{\text{max}} = 183,5$ nm et $\epsilon = 150$.

les alcools sont utilisés au dessus de 210 nm, comme **solvants spectroscopiques polaires et donneurs de protons.**

Cas des phénols

la paire libre conjuguée avec le système π du noyau $\longrightarrow$
de nouvelles absorptions ($\epsilon = 5000-20000$) dans la région
210-300 nm **dues à un transfert de charge intramoléculaire.**



Spectre du phénol dans l'eau:

- *Bande à 270 nm ($\epsilon = 1450$) $\longrightarrow$ bande à 254 nm pour le benzène (1L_B ou α); elle est plus intense que pour le benzène (Bz, $\epsilon \approx 200$)
- * nouvelle bande vers 210 nm ($\epsilon = 6200$) $\longrightarrow$ absorption de transfert de charge intramoléculaire.

En milieu **basique**, les **phénols** $\longrightarrow$ ions phénates $\longrightarrow$
 fort effet bathohyperchrome utilisable au point de vue analytique

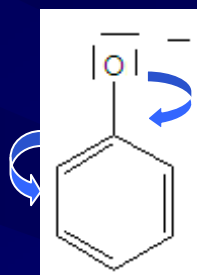


Tableau 2.3 – Absorption UV du phénol et de l'ion phénolate

	λ_{max} (nm)	ϵ	λ_{max} (nm)	ϵ
Phénol	210	6200	270	1450
Ion phénolate	235	9400	287	2600

210 nm: TC

270 nm: $\pi \rightarrow \pi^*$, 1L_B

II.2-Ethers et Composés apparentés

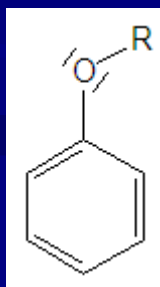
* Ethers aliphatiques $\longrightarrow$ absorption entre 184 et 190 nm
transition $n \rightarrow \sigma^*$

* Transparents dans le proche UV.(400-200 nm)

Exemple : oxyde de méthyle gazeux, $\lambda_{max} = 184 \text{ nm}$, $\epsilon = 2500$).

Ether aromatiques comme les phénols **mais spectre non modifié en milieu basique**

Effet stérique des substituants ortho $\longrightarrow$ diminution de l'intensité de la bande vers 270 nm. ($\pi \rightarrow \pi^*$ ou 1L_B)



II.3- Composés carbonylés

Cas des cétones aliphatiques

Transition $n \rightarrow \pi^*$ (caract. du gpt carb. en UV)  plus d'intérêt du point de vue analytique:

- * Domaine de longueur d'onde très accessible
- * position et intensité de la bande correspondante sensibles aux effets des substituants et des solvants (polarité)

Spectre de l'acétone dans l'hexane:

Transition $n \rightarrow \pi^*$ à 279 nm ($\epsilon = 14,5$)

Allongement des chaînes carbonées et ramifications  effet bathochrome et faible effet hyperchrome ($\epsilon_{\max}$ entre 15 et 30)

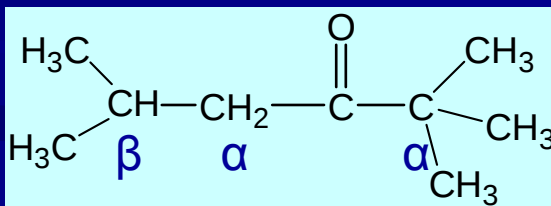
Prévision de $\lambda_{\max}$ par le calcul:

Acétone (éthanol) est prise comme référence ($\lambda_{\max} = 272 \text{ nm}$).

On ajoute à cette valeur de base les valeurs des incréments $\Delta\lambda$ dus aux substituants alkyles successives, influence notable des substituants en α ou β seulement.

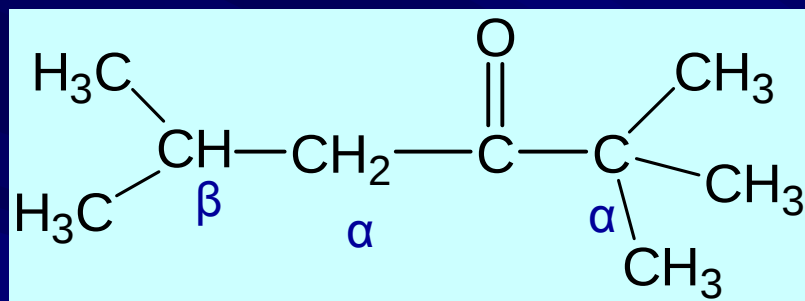
Tableau 2.4 – Influence des substituants alkyles sur la longueur d'onde de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones (déplacement $\Delta\lambda$ en nm)

Substitution	Première	Deuxième	Troisième
α	1,5	5,5	3,5
β	2	2,5	5



Exemple: Isobutyl-tertio- butyl-cétone

$\lambda_{\text{max}}(\text{exp}) = 287,5 \text{ nm (ETOH)}$



$$\text{Calcul : } \Delta\lambda = \underbrace{(1,5 + 2 + 2,5)}_{\alpha \quad \beta} + \underbrace{(1,5 + 5,5 + 3,5)}_{\alpha} = 16,5 \text{ nm}$$

D'où la valeur calculée $\lambda_{\text{max}} = 272 + 16,5 = 288,5 \text{ nm}$

Résultats obtenus à $\pm 1 \text{ nm}$.

position de la bande $n \rightarrow \pi^*$ très sensible aux effets de solvants



utilisation au point de vue analytique

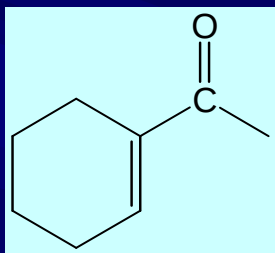
Tableau 2. 5 – Effet de solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'acétone

Solvant	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	Solvant	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
CCl_4	280	DMSO	274
Hexane	279	Ethanol	272
Dioxane	277	Méthanol	270
CHCl_3	276	Acide acétique	267
DMF	275	Eau	265

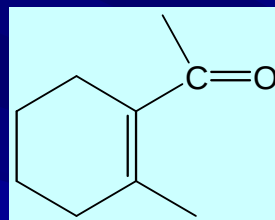
Cas des cétones α , β -insaturées :

2 types de transitions : $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$

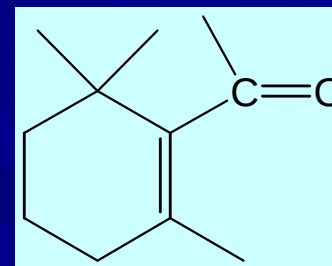
* **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$** : coefficient d'extinction molaire de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'ordre de 10000 à 15000. ϵ diminue par les effets stériques.



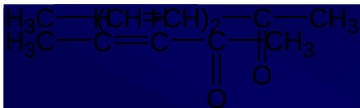
$\lambda_{cal} = 237 \text{ nm}$
 $\lambda_{obs} = 232 \text{ nm}$
 $\epsilon_{max} = 12500$



$\lambda_{cal} = 249 \text{ nm}$
 $\lambda_{obs} = 245 \text{ nm}$
 $\epsilon_{max} = 6500$

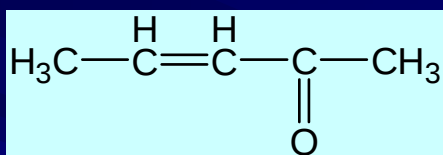


$\lambda_{cal} = 249 \text{ nm}$
 $\lambda_{obs} = 243 \text{ nm}$
 $\epsilon_{max} = 1400$

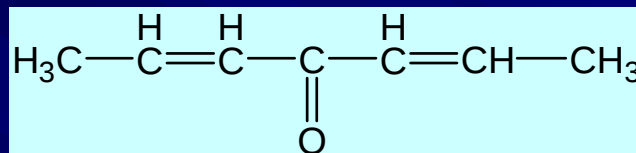


Conjugaison croisée $\longrightarrow$ un effet bathochrome moins fort que la conjugaison linéaire

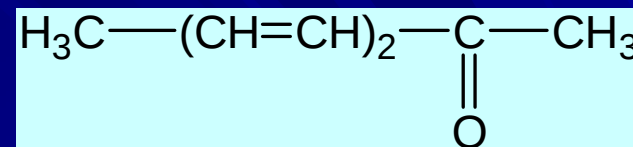
Exemple :



$\lambda_{\text{max}} = 224 \text{ nm}$



$\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ et } 251 \text{ nm}$
croisée



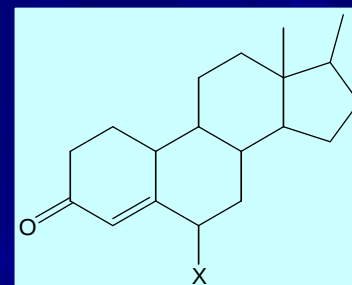
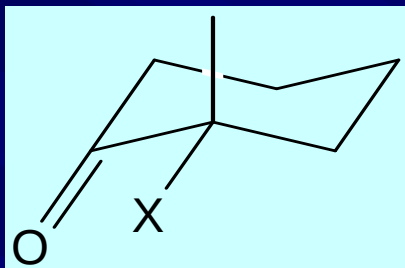
$\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$
linéaire

Cas des cétones α , β -insaturées

Transition $n \rightarrow \pi^$ (α -énones dans hexane) : $\lambda_{\max}$ entre 325-345 nm, $\epsilon \approx 15 - 60$

Dans les dérivés cycliques, $\lambda_{\max}$ de la transition $n \rightarrow \pi^*$ sensible à la position axiale ou équatoriale du substituant, en α du système conjugué.

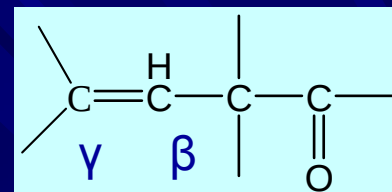
Tableau 2.6 : Déplacement $\Delta\lambda$ (nm) de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la cyclohexanone et de la Δ^4 -cholestane-3 par substitution axiale et équatoriale



Substitution X	Equatoriale	Axiale	Equatoriale	Axiale
Cl	3	14	-5	15
Br	5	20	-5	28
OH	2	7	-12	17
OCOCH ₃	2	10	-5	10

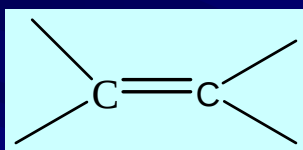
Effet plus accentué pour la position axiale

Cas des cétones β,γ -insaturées

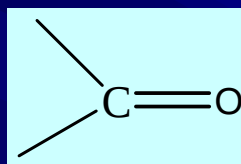


* Systèmes non conjugués

* Spectres notablement différent de celui des chromophores



et



isolés.

* proximité des deux chromophores $\longrightarrow$ apparition d'une bande de transfert de charge délocalisé de l'orbitale π de $C=C$ à l'orbitale π^* de $C=O$ ($\lambda_{\max} \approx 210 \text{ nm}$).

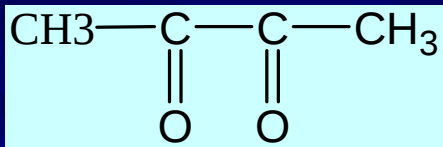
Distinction de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de $C=C$ (vers 185 nm)

* transition $n \rightarrow \pi^*$ $\longrightarrow$ exaltation d'intensité de la bande et léger déplacement bathochrome par rapport au chromophore isolé.

Cas des dicétones

- α -dicétones :

Dans le diacétyle $(\text{CH}_3\text{CO})_2$, deux transitions $n \rightarrow \pi^*$: l'une vers 275 nm et l'autre vers 420 nm.



* 420 $\longrightarrow$ déplacée vers 466 nm pour des groupements carbonyles coplanaires (conjugaison maximale)

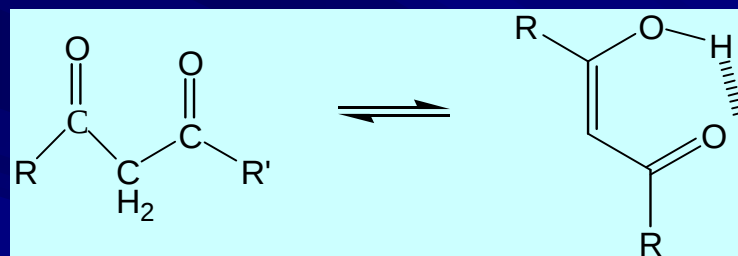
$\longrightarrow$ décroît jusqu'à 330 nm pour des groupements carbonyles dans des plans perpendiculaires (pas de conjugaison).

$\longrightarrow$ Elle augmente à nouveau lorsque l'angle dépasse 90° (recouvrement des orbitales)

Cas des dicétones

- β -dicétones :

$\text{RCOCH}_2\text{COR}'$ donnent l'équilibre céto-énolique :



* Les deux formes absorbent vers 270-280 nm (R = alkyle)

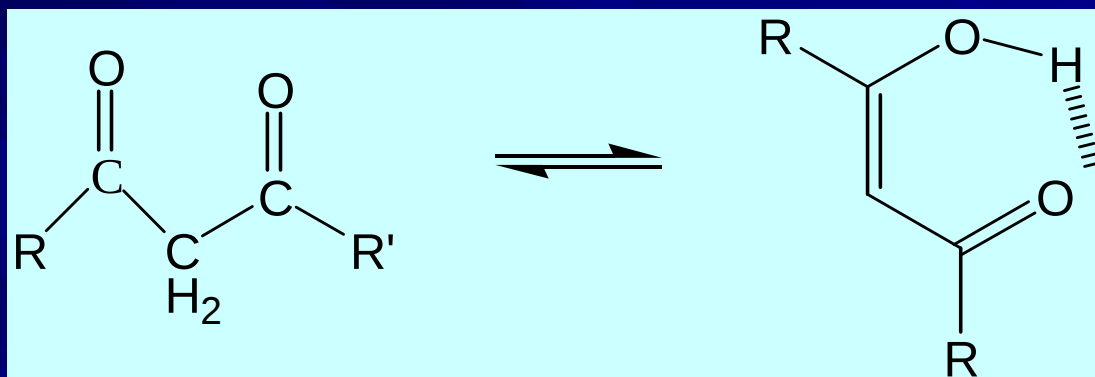
* les coefficients d'extinction molaire des deux bandes sont très différents

* $\longrightarrow$ forme cétonique : transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\epsilon \approx 30$) et $\pi \rightarrow \pi^*$ de TC

* $\longrightarrow$ forme énolique : transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'une cétone- α, β -insaturée (énone) ($\epsilon \approx 13000$)

* Intensité de ces absorptions → pourcentage de la forme
énolique (96% dans l'hexane ; 15 % dans l'eau)

Ex: pour $R = R' = \text{CH}_3$



La forme cétonique est donc favorisée dans les solvants polaires car elle est stabilisée par liaison hydrogène

Milieu basique $\longrightarrow$ ion énolate

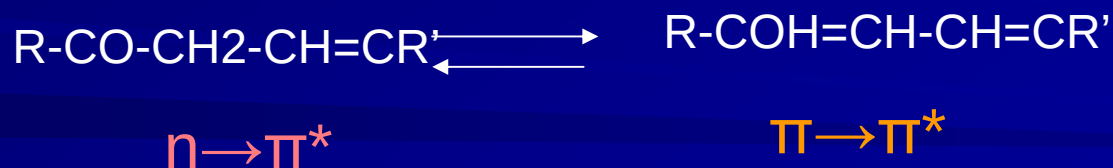
$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 24000$ ($\approx 270\text{-}280$ nm pour émol)

β -dicétones aromatiques essentiellement sous forme émolique $\longrightarrow$ ($\lambda_{\max} \approx 340\text{-}360 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} \approx 20000\text{-}40000$) (ex : Ph-CO-CH2-CO-PH).

La Spectroscopie UV est une bonne méthode pour l'étude des équilibres en solution très diluée dans la mesure où ils impliquent un changement du chromophore

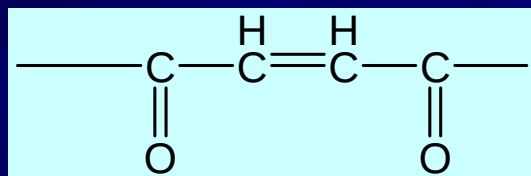
Ex: **étude de la tautomérie céto énolique**

L'énolisation d'une cétone du type $R-CO-CH_2-CH=R'$ est très favorisée par l'existence d'un grpt R' polaire . Elle fait apparaître une bande d'absorption intense à 250 nm due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système conjuguée ainsi créée et différente de la bande à 290 nm $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyl.



Cas des ènediones

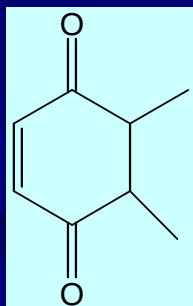
terpènes et stéroïdes → chromophore ènedione



* ènediones cycliques classées en quatre groupes structuraux

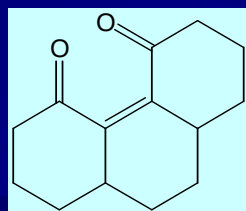
* position de la bande → groupe d'appartenance

Homocisoïdes



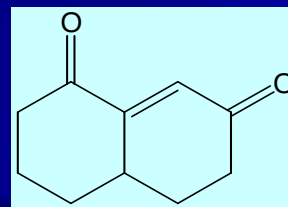
$\lambda_{\text{max}} = 224 \text{ nm}$

Hétérocisoïdes



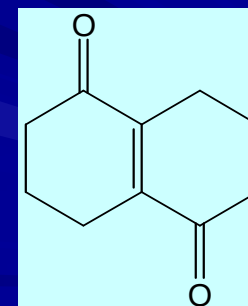
255-263 nm

Hémicisoïdes



252 nm

transoïdes



275 nm

III – COMPOSES A FONCTION AZOTEE

Cas des Amines

- * Spectres des amines aliphatiques voisins de ceux de l'ammoniaque $\longrightarrow$ $n \rightarrow \sigma^*$
- * Substituants **alkyles** $\longrightarrow$ fort effet bathochrome
- * Bande (grandes longueurs d'onde) attribuée à $n \rightarrow \sigma^*$ disparaît par protonation

Tableau 2.7 – Absorption UV de l'ammoniaque, des amines aliphatiques et d'une hydrazine à l'état gazeux

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
NH ₃	151		194,2	5600
CH ₃ NH ₂	174	2200	215	600
(CH ₃) ₂ NH	190	3300	220	100
(CH ₃) ₃ N	199	3950	227	900
(CH ₃ NH) ₂	167	1500	245	1000

Effet batho.

* Amines aromatiques: l'azote interagit fortement avec le cycle benzénique  corrélation avec le spectre du benzène assez lointaine
(différents cas des phénols)

* cp, les trois bandes de l'aniline (dans l'heptane) notées comme celles du benzène

* bande 1L_a  caractère de transfert de charge accentué (transfert d'une orbitale 2p de l'azote vers une orbitale π^* du cycle)

Tableau 2.8 – Absorptions UV de l'aniline dans l'heptane

Notation	1B	1L_a (ou β) +TC	1L_b (ou α)
λ_{max} (nm)	196	235	287
$\text{Log}\epsilon_{max}$	4,3	3,9	3,2
ϵ	19953	7943	1585

Cas des composés à liaisons multiples C= N ou N= N,

* chromophores C=N et -N=N-  analogies avec le chromophore C=O : **transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$**

* chromophore C=N isolé, elles se situent respectivement dans la zone 340- 360 nm ($\epsilon \approx 100$) et vers 190 nm.

* chromophore   pas d'absorption dans le proche-UV (transitions interdites)

exemple : bande à 167 nm pour CH₃CN

**** Les nitriles sont donc utilisables en spectroscopie UV comme solvants polaires et aprotiques.***

B - ANALYSE QUANTITATIVE

L'analyse quantitative par spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert : **permet le dosage des molécules examinées**

- * Détermination de la concentration d'un système par la mesure de son absorption

- * **Loi de Beer-Lambert** sous la forme $\log_{10} I_0/I = \epsilon l C$

I_0 et I : intensités de la radiation incidente et transmise respectivement

C : la concentration molaire, mol.l^{-1}

ϵ le coefficient d'extinction molaire, $\text{l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l : épaisseur de la cuve en cm

* Terme $\log_{10} I_0/I$: absorbance, représentée par le symbole A

$$A = \epsilon l C$$

* ϵ constante à une longueur λ donnée pour une espèce donnée $\epsilon(\lambda)$

* ϵ indépendant de la concentration des espèces absorbantes.

On trace $A = f(c)$ pour une solution témoin , à partir de solutions de conc. connues du composé à doser. $\longrightarrow$ droite,

ensuite on mesure A pour une solution de titre inconnu et on détermine Cx à partir de la courbe.

* Déviations à la loi de Beer-Lambert

- participation de **facteurs physiques** tels que la **fluorescence du soluté** ou la **perte d'énergie** à partir de la source
- Participation de **facteurs chimiques** tels que **l'association moléculaire** du soluté ou son **ionisation**

* Connaître la cause de la déviation

- On trace A en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant, à une concentration constante du soluté

$$A = f(l) , C = \text{cte}$$

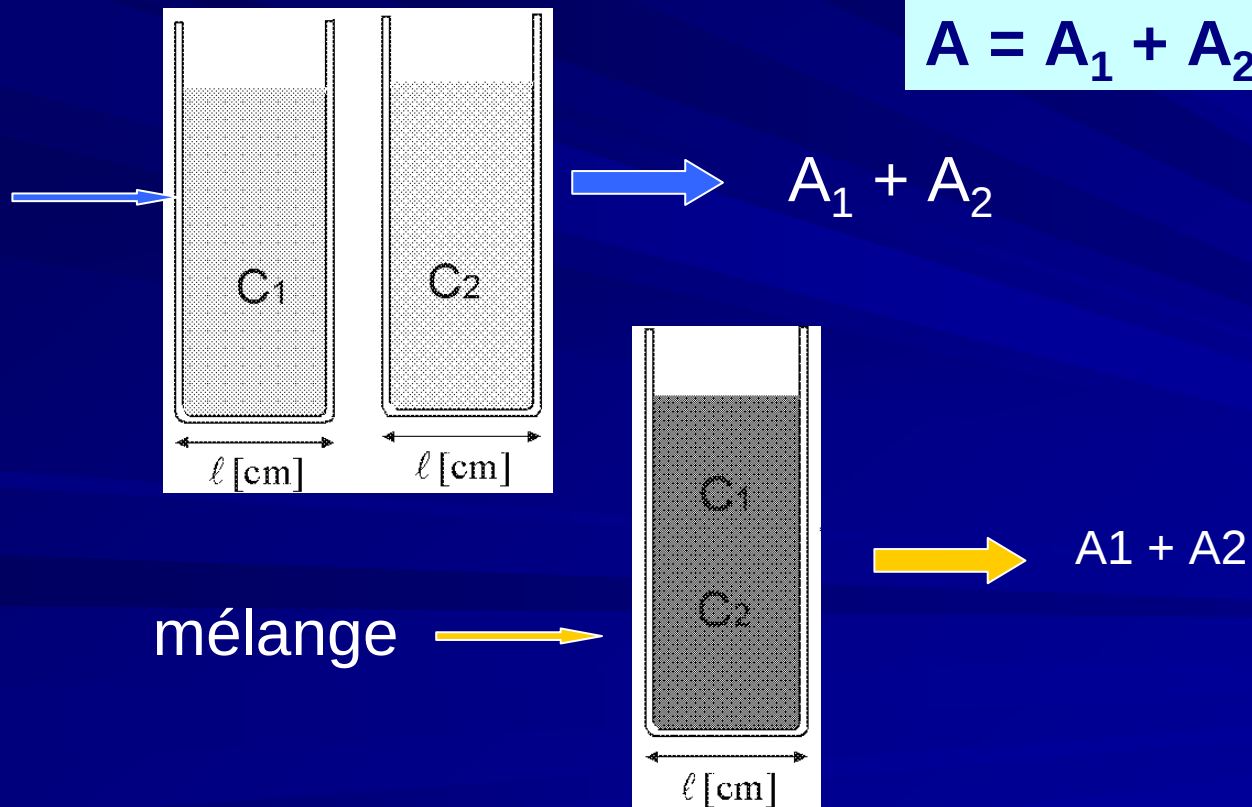
- tracé $\longrightarrow$ ligne droite $\longrightarrow$ effets de nature chimique puisque dans ce cas, le facteur causant la déviation reste constant
- Si cause physique , pas de droite

I – Analyse Multicomposants (MCA)

Loi de BEER-Lambert additive

L'absorbance d'un mélange de deux composés = somme des absorbances de chaque composant du mélange à une longueur d'onde λ , cuve d'épaisseur l

$$A = A_1 + A_2 = l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2)$$



* Points isobestiques:

Soit un composé A $\xrightarrow{\text{1ère ordre}}$ composé B

La superposition des spectres d'absorption de A et de B se coupent en un point I : point isobestique

Au point I: - les absorbances des 2 solutions sont les mêmes = A_I $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$

les coefficients ϵ sont les mêmes : $\epsilon_1 = \epsilon_2$

Au départ A pur, à la fin B pur et pour intermédiaire des mélanges de A et B

$$A_I = \epsilon_A l C_A + \epsilon_B l C_B = \epsilon l (C_A + C_B) = \text{cte}$$

Les spectres des mélanges A + B formés au cours du temps passent tous par même point I : point isobestique

—————→ A_l conserve même valeur

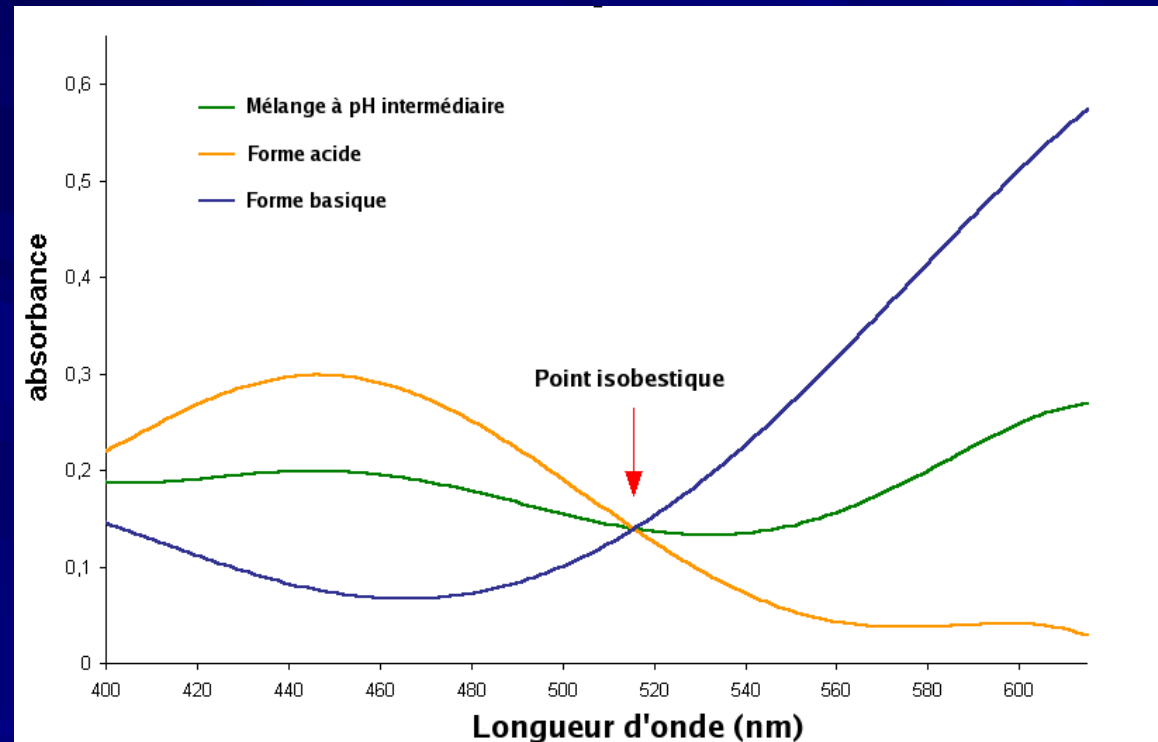
Dans le cas d'un équilibre HA/A⁻ ou B/BH⁺, le point I est commun à l'ensemble des courbes UV enregistrées à divers PH

Ex:

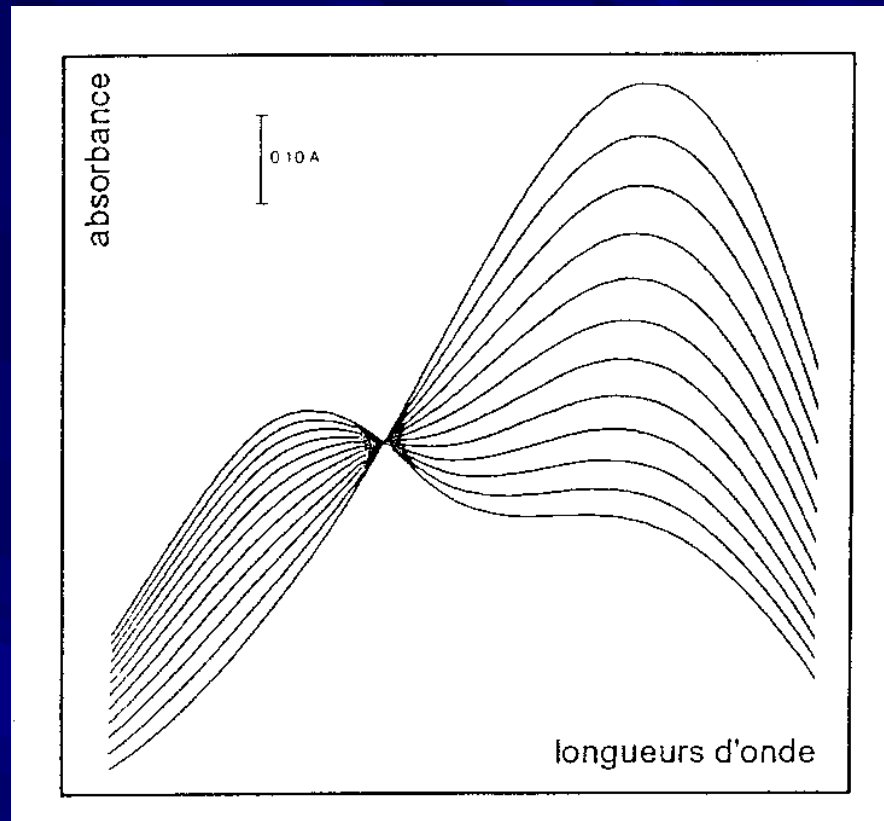
Les spectres des mélanges A + B formés au cours du temps passent tous par même point I : point isobestique

→ A_I conserve même valeur

La longueur d'onde de ce point I est caractéristique du système étudié.



Point isobestique pour des spectres de solutions acide, basique et intermédiaire de vert de bromocrésol.



Point isobestique:

Hydrolyse alcaline à 25°C du salicylate de méthyle. Superposition des spectres successifs enregistrés entre 280 et 350 nm à des intervalles de 10 mn

Courbes concourantes rencontrées :

- au cours du virage d'un indicateur coloré en fonction du pH,
- équilibre acide- base
- étude d'une cinétique de réaction

* Les points I indiquent que l'équilibre étudié est simple.

* En cinétique chimique, les points isobestiques sont utilisés comme points de référence dans l'étude des taux de réaction, l'absorbance à ces longueurs d'ondes étant constante tout au long de la réaction. De même, si le mécanisme d'une réaction suivie spectroscopiquement est inconnu, l'observation d'un point isobestique prouve qu'il s'agit d'une réaction en une étape se traduisant par du composé de départ en un produit d'arrivée (ou un mélange de produit d'arrivée dans des proportions fixes).

Les points isobestiques sont utilisés en médecine dans une technique de laboratoire appelée oxymétrie afin de déterminer la concentration en hémoglobine, sans se soucier de sa saturation. L'oxyhémoglobine et la désoxyhémoglobine ont des points isobestiques à 590 et 805 nm.

Additivité des absorbances à λ donnée

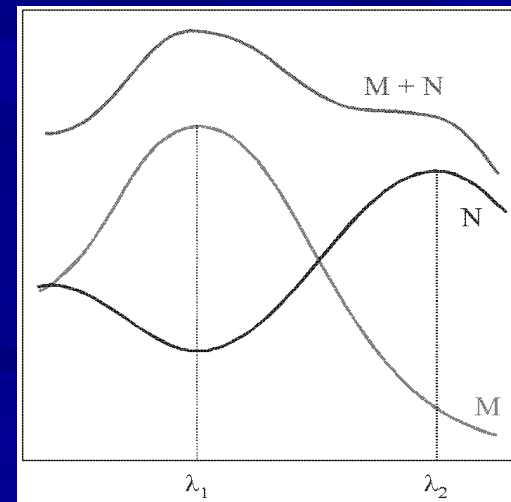
* L'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes = somme des absorbances individuelles.

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n = l(\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \dots + \epsilon_n C_n)$$

→ détermination de la composition

* le spectre du mélange correspond à la somme pondérée des spectres de chacun des constituants

Si la solution
contient deux
composés M et N



Méthode algébrique de base

Soi un mélange de trois composés **a**, **b**, **c**, en solution (con. C_a , C_b , C_c). On mesure les absorbances A_1 , A_2 et A_3 .  à trois longueurs d'ondes λ_1 , λ_2 et λ_3

Connaissant les valeurs des ϵ de chacun des trois composés pris isolément pour ces trois longueurs d'onde (9 valeurs au total), on aura, par application de la loi d'additivité des absorbances, le système suivant de trois équations

$$\text{à } \lambda_1 \quad \epsilon_a^1 C_a + \epsilon_b^1 C_b + \epsilon_c^1 C_c = A_1$$

$$\text{à } \lambda_2 \quad \epsilon_a^2 C_a + \epsilon_b^2 C_b + \epsilon_c^2 C_c = A_2$$

$$\text{à } \lambda_3 \quad \epsilon_a^3 C_a + \epsilon_b^3 C_b + \epsilon_c^3 C_c = A_3$$

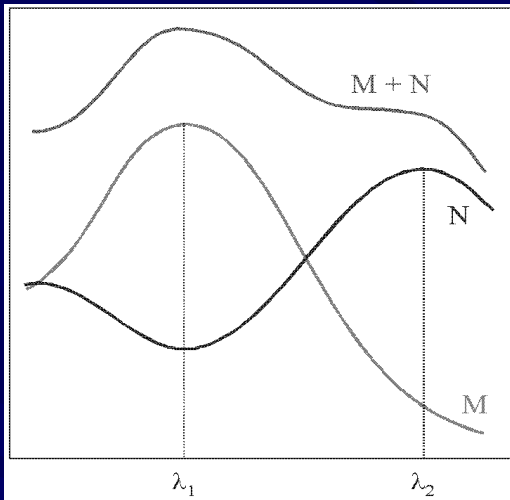
$$L = 1 \text{ cm}$$

La résolution du système, qui correspond à une matrice [3x3], permet de trouver les trois concentrations cherchées Ca, Cb et Cc.

on devra faire autant de mesures qu'il y a de constituants.

$$\begin{bmatrix} \epsilon_a^1 & \epsilon_b^1 & \epsilon_c^1 \\ \epsilon_a^2 & \epsilon_b^2 & \epsilon_c^2 \\ \epsilon_a^3 & \epsilon_b^3 & \epsilon_c^3 \end{bmatrix}^{-1} \times \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix}$$

Approche efficace lorsque les spectres des composants sont très différents



Déterminer C_M et C_N .

$$\text{à } \lambda_1: \quad A_1 = \varepsilon_{\lambda_1}^M \ell c_M + \varepsilon_{\lambda_1}^N \ell c_N$$

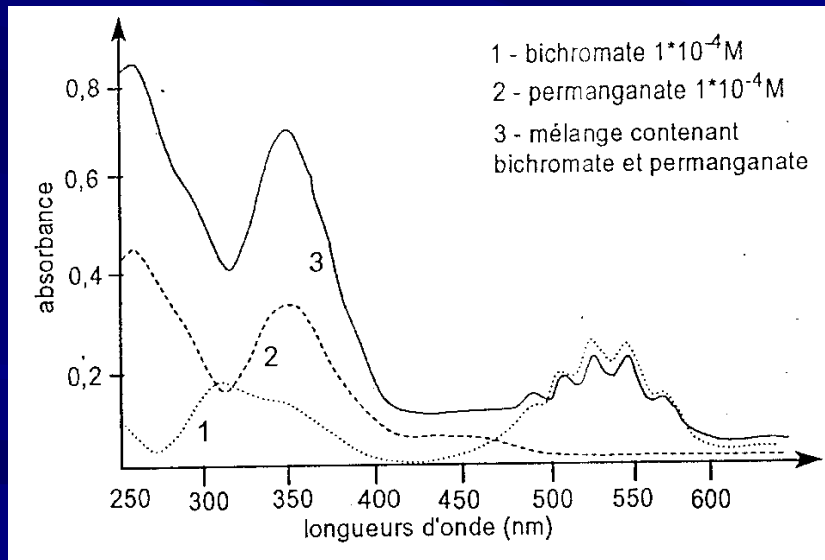
$$\text{à } \lambda_2: \quad A_2 = \varepsilon_{\lambda_2}^M \ell c_M + \varepsilon_{\lambda_2}^N \ell c_N$$

ε_M et ε_N déterminés avec des solutions pures.

Régression linéaire multilongueurs d'onde (méthode MLRA)

- * Diverses méthodes possibles pour l'analyse des mélanges: avec Spectromètres qui enregistrent les données
- * L'ordinateur, associé à l'appareil, comporte un logiciel qui utilise un grand nombre de points extraits des spectres de l'échantillon à doser et des différentes solutions d'étalonnage.

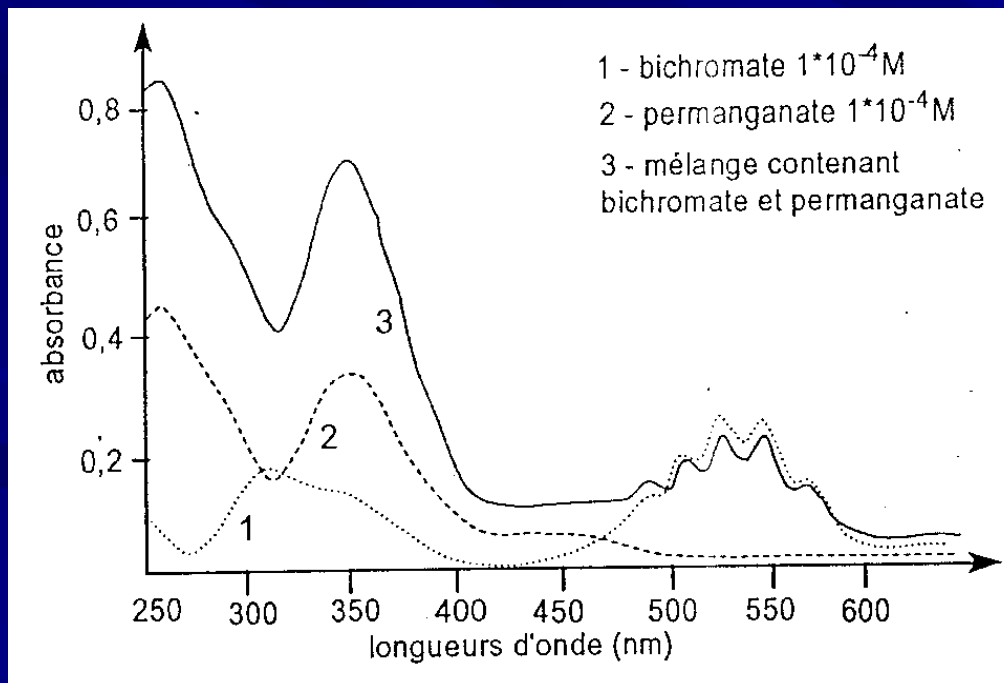
Ex:



. Spectre d'une solution de 10^{-4} M en permanganate, d'une solution 10^{-4} M de bichromate et d'une solution contenant $0,8 \cdot 10^{-4}$ M de permanganate et $1,8 \cdot 10^{-4}$ M de bichromate.

trois enregistrements en mémoire :

- spectre de l'échantillon (qui contient les deux composés dont on veut trouver les concentrations) et
- un spectre dans le même domaine spectral de chaque composé pris isolément (solutions de référence de concentration connue).



Pour chaque λ , la loi d'additivité des absorbances 

Absorbance du mélange

$$A = \varepsilon_a l C_a + \varepsilon_b l C_b \quad (1)$$

Pour chacun des deux spectres de référence, on a:

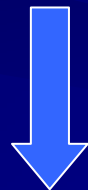
pour le composé a

$$A_{\text{réf.a}} = \varepsilon_a C_{\text{réf.a}}$$

pour le composé b

$$A_{\text{réf.b}} = \varepsilon_b C_{\text{réf.b}}$$

$$l = 1 \text{ cm}$$



ε_A (pur) et ε_B (pur) pour chaque λ



$$A = \frac{A_{\text{réf. a}}}{C_{\text{réf. a}}} C_a + \frac{A_{\text{réf. b}}}{C_{\text{réf. b}}} C_b \quad (2)$$

$$A = \varepsilon_a |C_a + \varepsilon_b |C_b$$

$$L = 1 \text{ cm}$$

$$A = \frac{A_{\text{réf. a}}}{C_{\text{réf. a}}} C_a + \frac{A_{\text{réf. b}}}{C_{\text{réf. b}}} C_b$$

En divisant le premier membre par $A_{\text{réf.a}}$, on aura pour chaque longueur d'onde :

$$\left(\frac{A}{A_{\text{réf. a}}} \right) = \frac{C_a}{C_{\text{réf. a}}} + \frac{C_b}{C_{\text{réf. b}}} \cdot \left(\frac{A_{\text{réf. b}}}{A_{\text{réf. a}}} \right)$$

$$\left(\frac{A}{A_{\text{réf.}a}}\right) = \frac{C_a}{C_{\text{réf.}a}} + \frac{C_b}{C_{\text{réf.}b}} \cdot \left(\frac{A_{\text{réf.}b}}{A_{\text{réf.}a}}\right)$$

Le premier membre = fonction affine du rapport des absorbances figurant au second membre.

la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite



Ca et Cb.

II – DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE

* Si dérivé convenable du composé peut être préparé →

Détermination de la masse molaire possible par spectrophotométrie

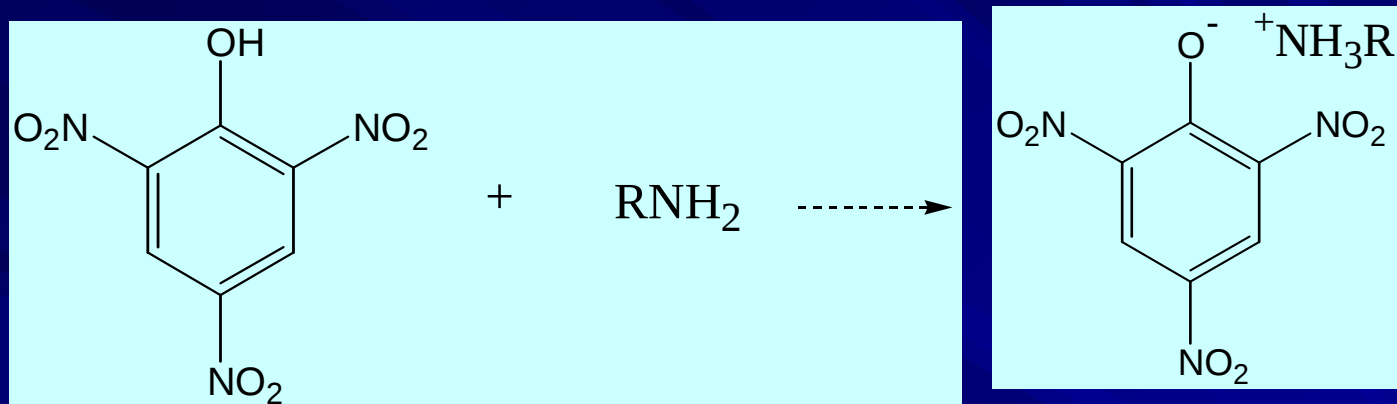
* Spectre d'absorption dépend du groupement chromophore présent

* Si dérivé formé via un groupement fonctionnel du composé, éloigné du chromophore → absorption du chromophore restera inaltérée si le nouveau groupement n'absorbe pas dans la même région

ϵ dans la région d'absorption du chromophore constant

* Méthode utilisée pour déterminer la masse molaire des composés formant des picrates ; ex. *les amines*.

Soit la réaction



L'**acide picrique** ou **acide carbo-azotique** (ou mélinite) est le **2,4,6-trinitrophénol**, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-OH}$

En se dégradant au contact des métaux, l'acide picrique produit des sels métalliques dits **picrates**.

Les picrates se forment par exemple au contact du cuivre, nickel, cadmium, plomb, le fer et zinc..) mais aussi au contact de sels métalliques, d'ammoniac, de bases, et du béton (via le picrate de calcium).

ϵ constant , mais A change

* Changement de l'absorbance car dépend de la masse molaire de l'espèce absorbante :

$$A = \epsilon l C = \epsilon l C' / M$$

M : masse molaire des espèces absorbantes,

C' : concentration massique des espèces absorbantes en g.l-1

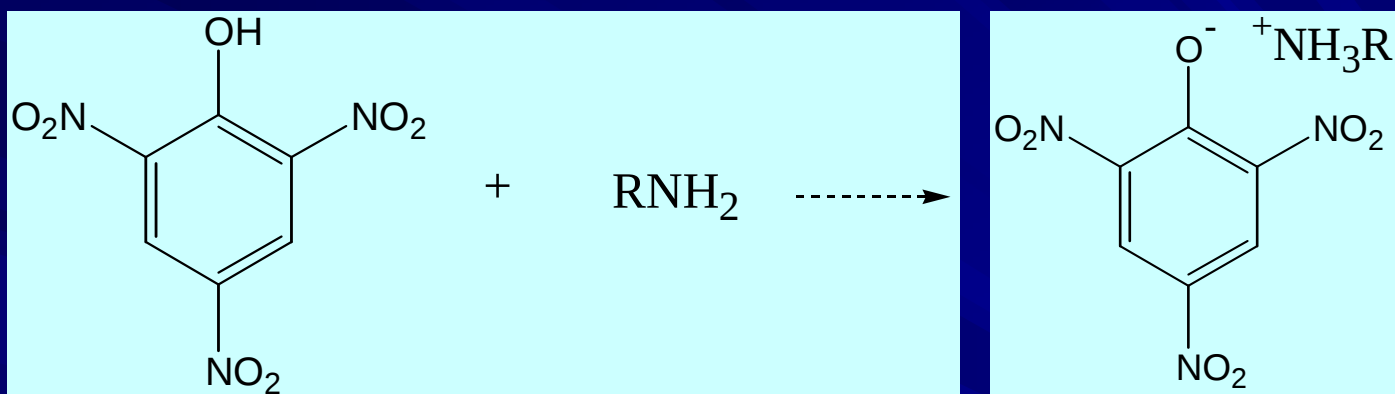
l : épaisseur du milieu absorbant en cm.

* Masse molaire des espèces absorbantes déterminée par mesure de A d'une solution contenant une masse connue de cette espèce dans un volume connu.(C')

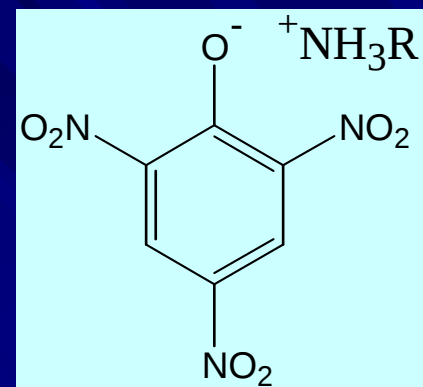
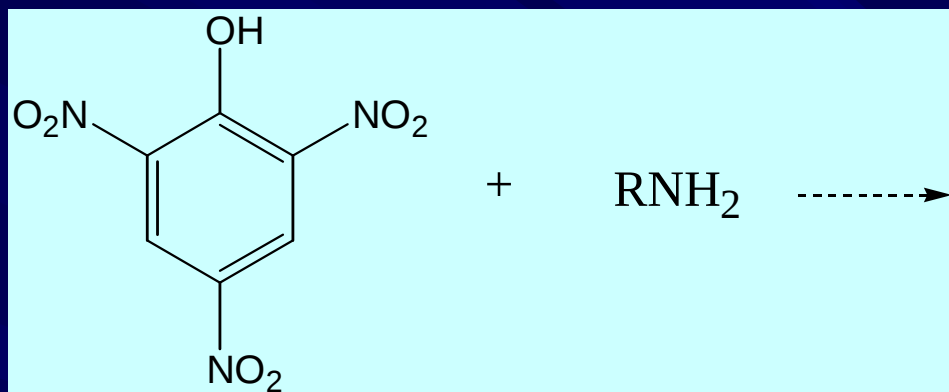
ϵ est mesuré pour le composé avant la réaction

* Méthode utilisée pour déterminer la masse molaire des composés formant des picrates ; ex. *les amines*.

Soit la réaction



* Spectre de l'acide picrique $\longrightarrow$ absorption vers 360 nm due aux groupes chromophores NO₂. Cette bande $\longrightarrow$ masse molaire du picrate à condition que le groupe R n'absorbe pas à la longueur d'onde à laquelle les mesures sont faites. Il est ensuite possible de calculer la masse de l'amine.



Acide picrique $A_1 = \epsilon l C_1 \longrightarrow \epsilon = A_1 / l C_1$

Picrate

$$A_2 = \epsilon l C_2 = \epsilon l C'_2 / M$$

$$M = \epsilon l C'_2 / A_2$$

$$C'_2 = m / V$$

A_2 exp

$$\epsilon = A_1 / l C_1$$

III – MESURES CINETIQUES

* Cinétique d'une réaction $\longleftrightarrow$ mesure de la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.

Soit la réaction $A + B \rightarrow C + D$

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^m[B]^n = k[C]^{m'}[D]^{n'}$$

Comme absorbance directement proportionnelle à la concentration
 $\longrightarrow$ spectrométrie d'absorption : méthode de choix pour suivre le déroulement d'une réaction.

Soit la réaction



On suit l'absorbance d'un des réactifs ou des produits qui présente une absorption convenable en UV ou visible et ne se recouvrant pas avec l'absorption due à d'autres espèces présentes.

$$A = \epsilon l C \quad C = A / \epsilon \quad \epsilon \text{ connu}$$

On suit l'évolution de $A = f(t)$,

Donc, ceci permet de tracer $C = f(t)$ et de déduire l'ordre de la réaction à partir de l'allure de la courbe.

Soit la réaction



On suit l'absorbance d'un des réactifs ou des produits qui présente une absorption convenable en UV ou visible ne se recouvrant pas avec l'absorption due à d'autres espèces présentes.

ϵ connue, on suit $A = f(t)$, $A = f(C)$ spectrophotomètre

Puis on trace $C = f(t)$. $\longrightarrow$ ordre de la réaction à partir de la courbe

IV – DETERMINATIONS DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES ACIDES ET DES BASES

La spectroscopie UV très bonne méthode pour l'étude des équilibres en solution très diluée.

Dissociation d'un acide HA dans l'eau :



A⁻ est la base conjuguée de HA.

* solutions diluées : $\text{pK}_a = \text{pH} + \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$

* pK_a de l'acide calculé à partir de la mesure du pH et du rapport [HA]/[A⁻] à ce pH

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

Le rapport $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ peut être immédiatement déterminé spectrophotométriquement. Il suffit de faire le rapport des absorbances de HA et de A^- .

- ★ Le spectre UV dépend de l'ionisation dc du pH du milieu.
- ★ Le chromophore de la molécule doit être en interaction avec le site d'ionisation

Pour faire cette mesure de pKa:

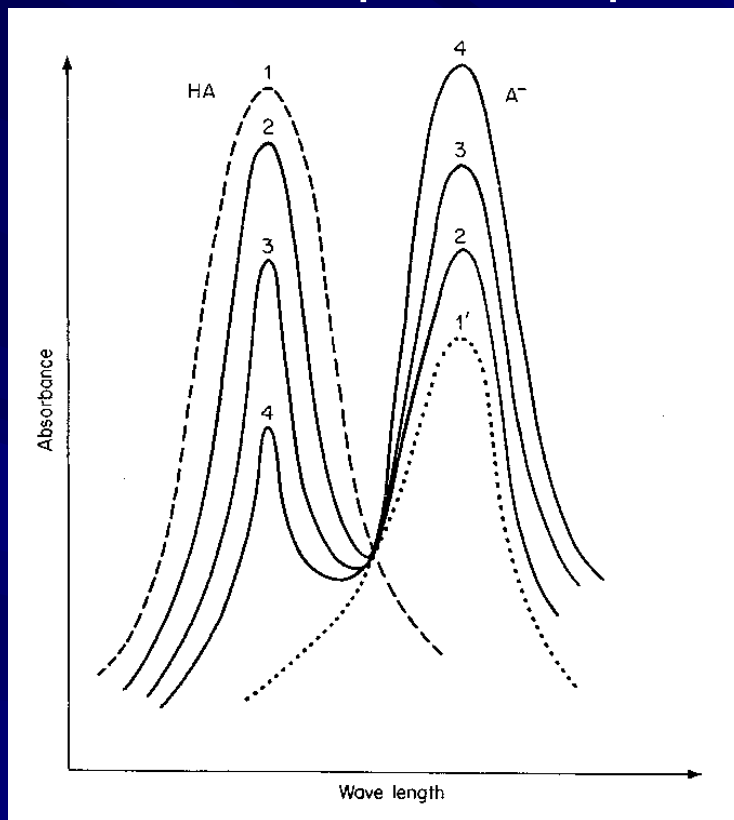
On place la molécule en milieu très acide : on trace le spectre UV pour un pH_1 où la molécule est à 100% sous forme AH, acide.

Puis , on se place en milieu très basique: on trace le spectre UV pour un pH_2 où la molécule est à 100% sous forme A^- .

Puis, on trace un spectre UV pour un pH intermédiaire càd pour lequel la molécule est sous forme de A^- et AH , de mélange.

On fixe le pH et on mesure A en fonction de λ

Le spectre UV dépend du pH du milieu

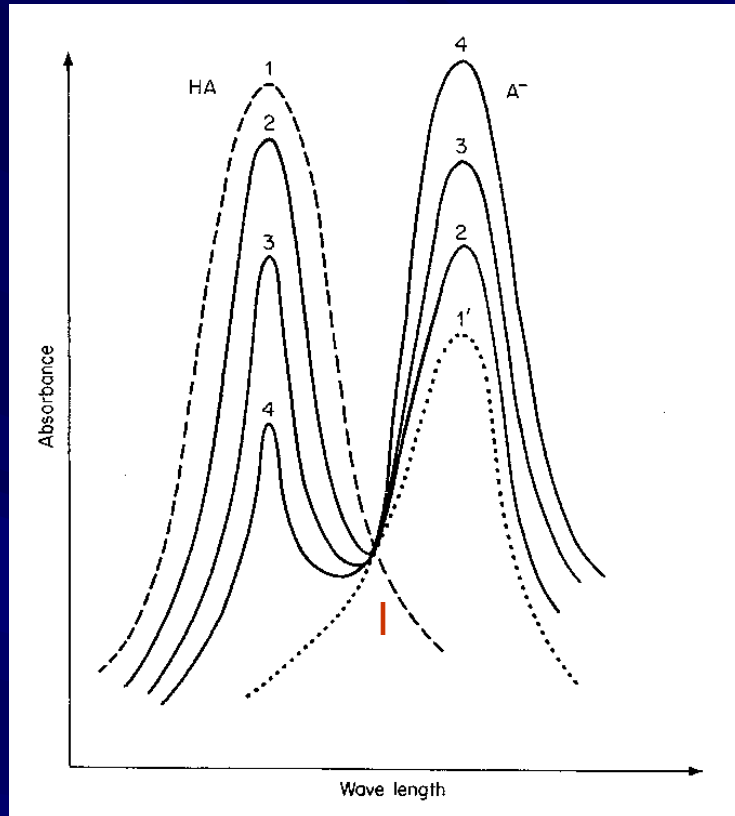


Spectres d'absorption du système $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ enregistrés à différents pH croissant dans l'ordre 1 $\rightarrow$ 4

milieu très basique $\longrightarrow$
l'équilibre déplacé vers la droite :
le spectre d'absorption du système est celui de l'anion A^- (spectre de la base 1')

milieu très acide $\longrightarrow$ l'équilibre déplacé vers la gauche :
spectre d'absorption sera celui de l'acide HA (spectre de l'acide, courbe 1).

Les deux spectres A^- et HA sont très différents.

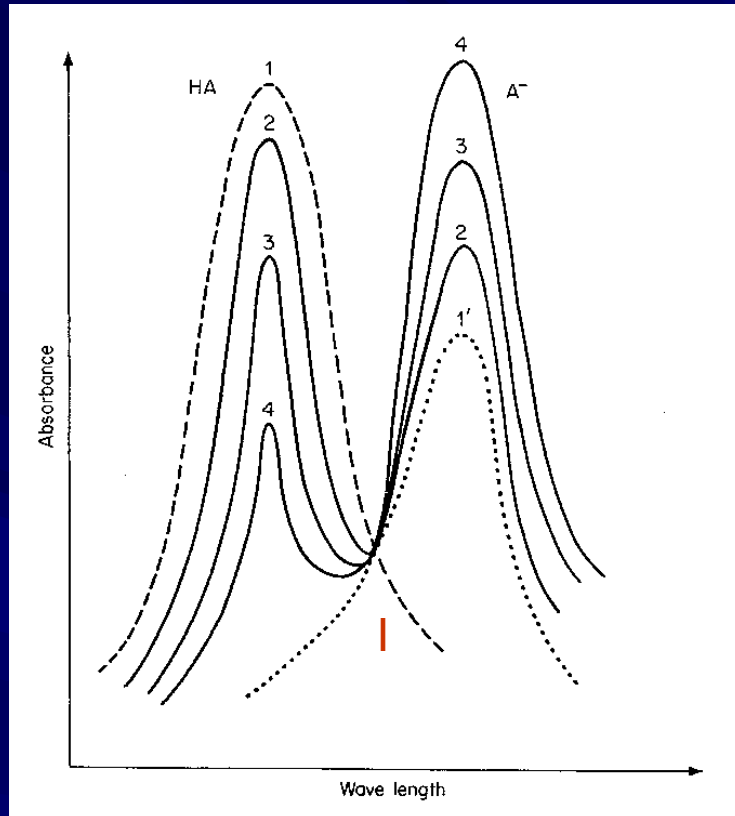


modification du pH $\longrightarrow$ modifier
graduellement l'allure du spectre

Si pH du système décroît, la concentration de l'acide HA et par conséquent, l'absorbance due à HA augmente alors que la concentration de la base et son absorbance diminuent.

Les coefficients d'extinction de HA et A⁻ passent par une valeur maximale à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

Les courbes spectrales passent toutes par un point i fixe — **point isobestique**.



Point I: point isobestique

La longueur d'onde à laquelle apparaît ce point est caractéristique du système étudié. L'existence de ce point est dû au fait que même si le rapport $[AH] / [A^-]$ varie, la somme des concentrations reste constante $[AH] + [A^-] = C_0$, C_0 étant la concentration initiale. En ce point, les formes A^- et AH ont même coefficient d'extinction ϵ et l'absorbance en ce point est:

$$A_I = \epsilon_{AH} l C_{AH} + \epsilon_{A^-} l C_{A^-} = \epsilon l (C_{AH} + C_{A^-}) = \epsilon l C_0 = \text{cste}$$

Les points I indiquent que l'équilibre étudié est simple avec

la présence de deux chromophores et de deux seulement intervenant en quantités complémentaires.

Soit la réaction de complexation :



En solution, la cte d'équilibre K_a de la formation du complexe est donnée par :

→

$$K_a = \frac{[DA]}{[D][A]}$$

les crochets représentent les conc. à l'équilibre.

L'absorbance , A_{obs} , de la solution à chaque λ correspond à la somme des absorbances des espèces D, A et DA.

Elle est donnée par :

$$A_{\text{obs}} = \epsilon_A[A]l + \epsilon_D[D]l + \epsilon_{DA}[DA]l$$

Si la conc. initial du donneur est D_i , la conc

$$[D] = D_i - [DA]$$

$$A_{\text{obs}} = \epsilon_A[A]l + \epsilon_D[D]l + \epsilon_{DA}[DA]l$$

$$[D] = D_i - [DA]$$

Si D est en excès par rapport à A, $[D]$ approximativement égal à D_i .

Aussi, si la conc. initiale de l'accepteur est A_i ,

$$[A] = A_i - [DA]$$

$$[DA] =$$

$$K_a = \frac{[DA]}{[D_i - [DA]][A_i - [DA]]}$$

si D en excès,

$$K_a = \frac{[DA]}{[D_i][A_i - [DA]]}$$

Si seul le complexe absorbe, $A_{\text{obs}} = \epsilon_{DA}[DA]l \rightarrow$

$$[DA] = \frac{A_{\text{obs}}}{\epsilon_{DA}l}$$

$K_a =$

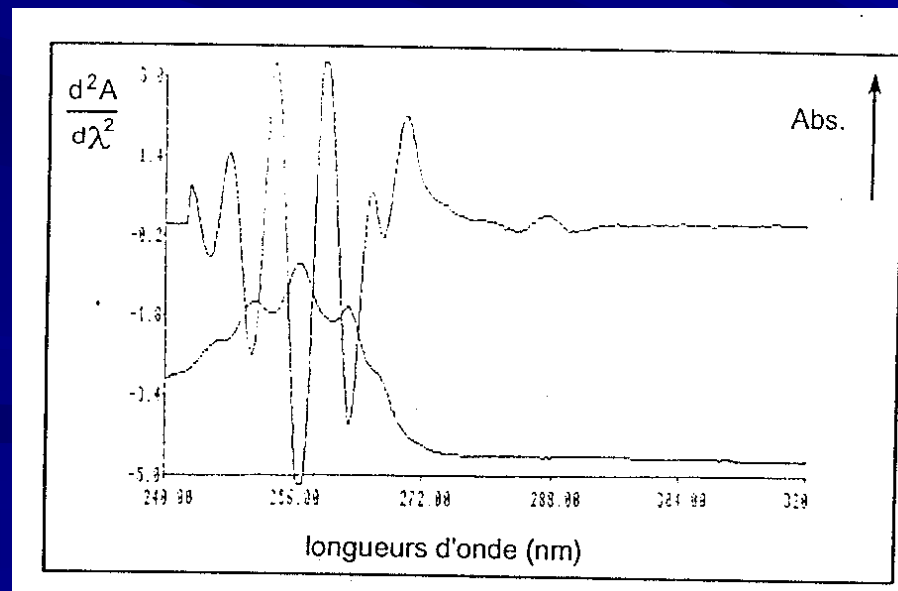


$$\frac{A_i l}{A_{\text{obs}}} = \frac{1}{K_A \epsilon_{DA} D_i} + \frac{1}{\epsilon_{DA}}$$

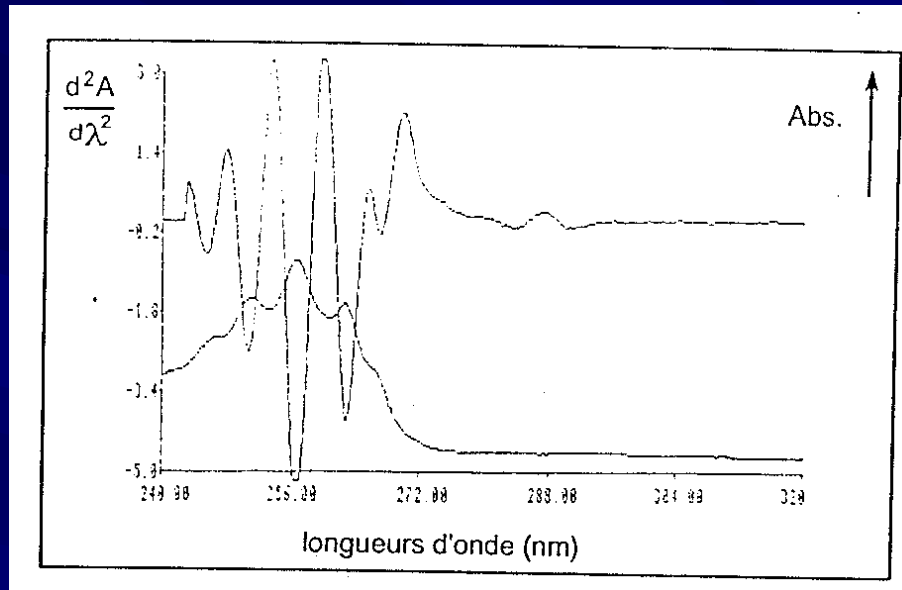
V – SPECTROMETRIE DERIVEE

La spectrométrie dérivée → amélioration de la précision des dosages lorsqu'on est en présence de mélanges de composés dont les spectres sont peu différents.

Les courbes dérivées, au sens mathématique du terme, amplifient les faibles variations de pente du spectre initial (spectre d'ordre zéro). Les tracés sont beaucoup plus accidentés qu'en unités d'absorbance



La dérivation peut être étendue aux dérivées successives (n^{ième} dérivée) à partir de la courbe dérivée première, $dA/d\lambda = f(\lambda)$, accessible sur la plupart des spectrophotomètres.



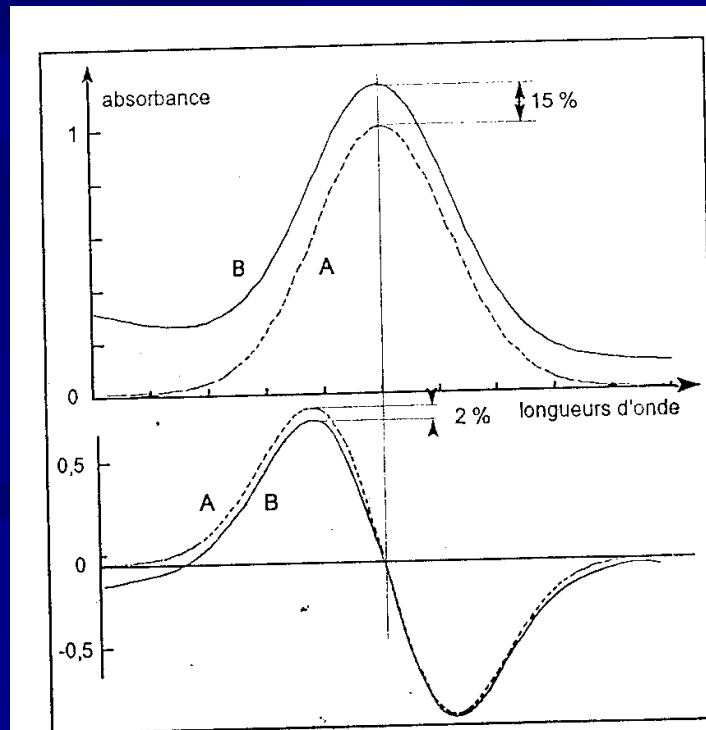
L'amplitude entre le maximum et le minimum de la courbe dérivée n^{ième}, est proportionnelle à la valeur de l'absorbance de la solution

La courbe dérivée seconde, fait correspondre aux points d'inflexion du spectre d'ordre zéro des maxima ou des minima .Elle montre un pic négatif important dont le minimum se trouve à la même longueur d'onde que celle du maximum d'absorption du spectre d'ordre zéro.

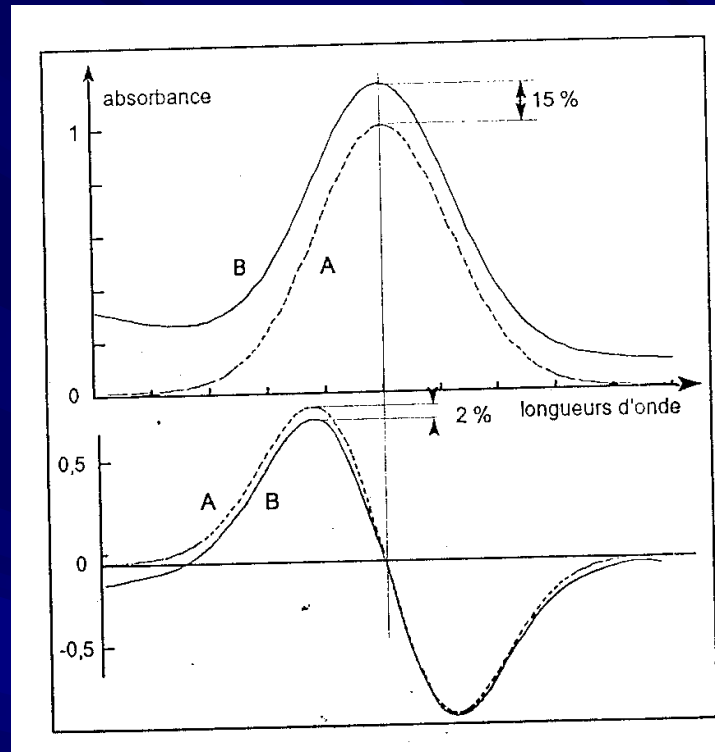
La spectroscopie dérivée évidente dans des situations où l'absorbance est faussée :

- si le spectre de la solution échantillon présente **un décalage vers le haut**, suite à un fond d'absorption uniforme, la courbe dérivée, sensible qu'aux variations de pente de la courbe d'ordre zéro, n'en sera nullement affectée.
- si on est en présence d'un phénomène de diffusion de la lumière au sein de la solution échantillon, qui se traduit par un fond d'absorption qui croît modérément vers les petites longueurs d'onde, **les courbes dérivées peu affectées**

Effet d'un phénomène de diffusion sur un spectre enregistré en absorbance et sur sa courbe dérivée.



la diffusion perturbe ici de 15% l'absorbance mais de 2% seulement la valeur de l'amplitude de la courbe dérivée.



L'amplitude entre le maximum et le minimum de la courbe dérivée première, est proportionnelle à la valeur de l'absorbance de la solution.

La dérivée d'ordre 1 : un maximum et un minimum correspondant à deux inflexions de la courbe ; elle coupe l'axe des abscisses à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption et se confond avec cet axe lorsque l'absorbance est nulle.

Dérivées d'ordre supérieur : Les spectres d'autant plus complexes que l'ordre de dérivation augmente

* dérivées d'ordre supérieur à 4 rarement utilisées dans la pratique.

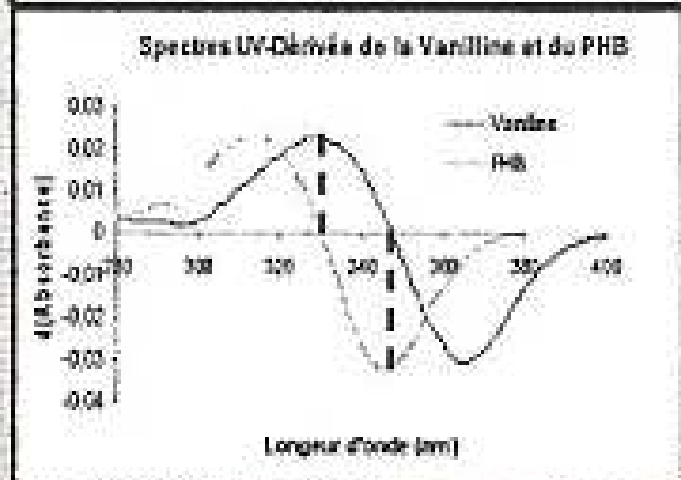
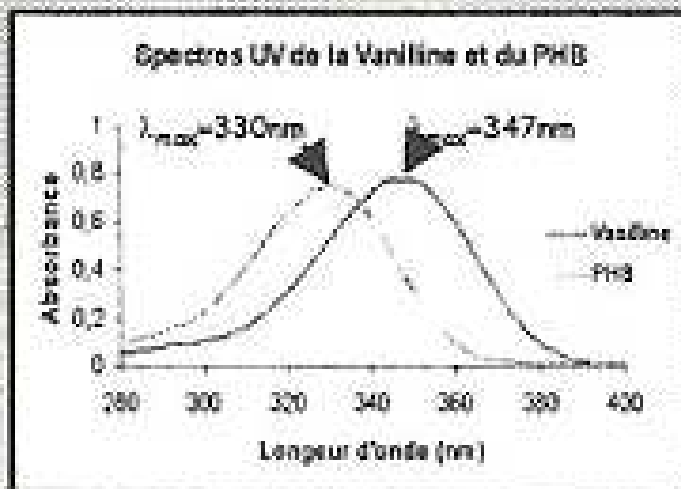
si le spectre d'ordre 0 présente un maximum :

- le spectre dérivé d'ordre 1 présente deux maximums (ou minimums) (un positif et un négatif)
- le spectre dérivé d'ordre 2 présente trois maximums (ou minimums) (un négatif et deux positifs)
- le spectre d'ordre 3 présente quatre maximums (ou minimums) (deux négatifs et deux positifs)
- le spectre d'ordre 4 présente cinq maximums (ou minimums) (deux négatifs et trois positifs).

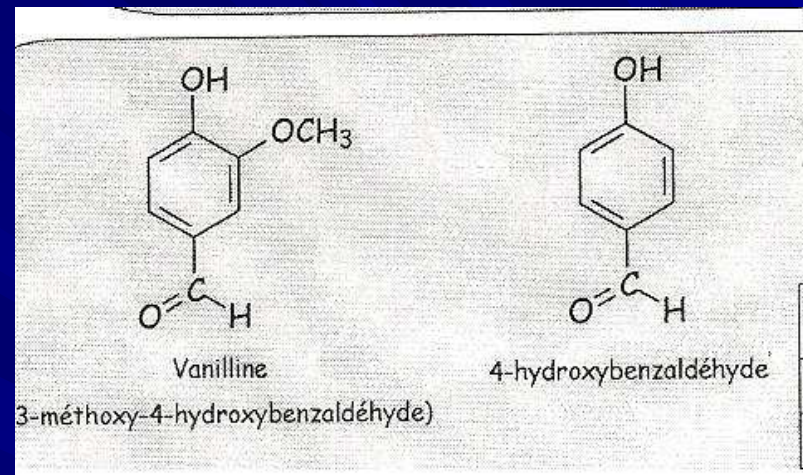
Dans la pratique, la dérivée 4 utilisée car comme pour la dérivée seconde, le pic le plus important a son maximum situé à la longueur d'onde du maximum de la bande du spectre d'ordre zéro.

Conclusion : L'utilisation d'un spectre dérivé présente deux avantages :

- La résolution obtenue est meilleure qu'avec le spectre original et cette résolution augmente avec l'ordre de la dérivée
- pour une amplitude donnée du pic original, l'amplitude des pics dérivés augmente avec l'ordre de dérivation.
- Une absorbance due à l'analyte, invisible sur le spectre original, parce qu'elle est noyée dans une absorbance régulière provenant d'un effet de matrice devient détectable.



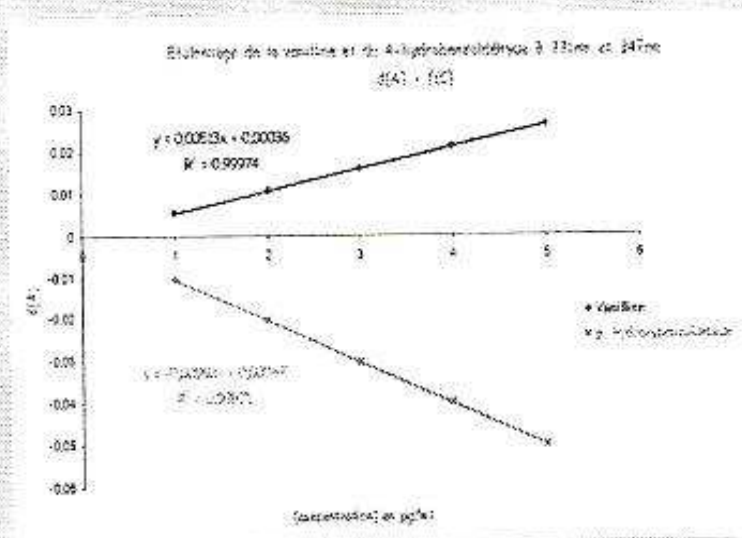
Spectres UV-Dérivée de la Vanilline (330 nm) et du PHB (347 nm) dans l'eau à pH 7.0



Vanilline : 330 nm

PHB : 347 nm

Etalonnage:



* Bibliographie : Cristòbal Carneno Ruiz, Antonio Heredia