

# PARTIE 3 : ANALYSE SPECTRALE

## Séquence 2 : Spectroscopies

### Séance 1 : Spectroscopie UV / visible

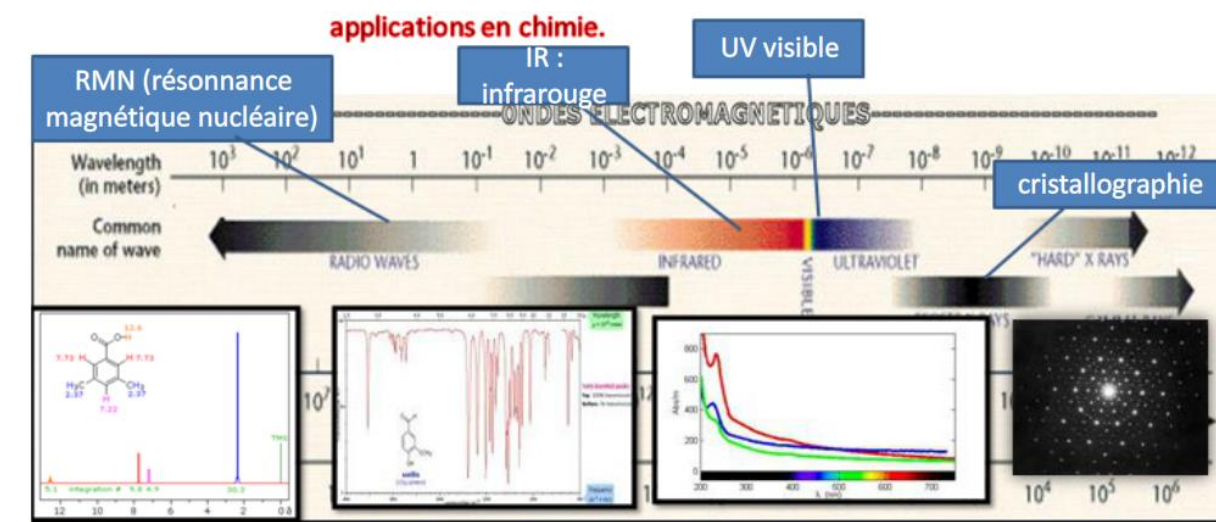
#### I. Spectroscopies d'absorption

**Problématique** : Comment identifier une espèce chimique ? Comment l'utilisation de rayonnements électromagnétiques permet d'identifier une espèce chimique ?

##### 1. Introduction

De l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique. Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV – visible) ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées.

L'énergie d'une molécule est **quantifiée** donc toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées.



Ces informations permettent de déterminer les types de liaisons chimiques impliquées dans les molécules, les groupes caractéristiques présents et leur environnement chimique.

- **Avantages** : rapides et nécessitent que très peu de produits
- **Inconvénients** : matériel utilisé souvent très coûteux

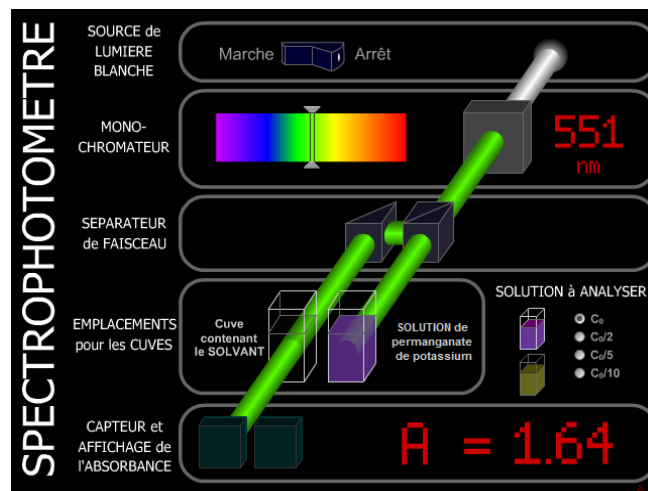
##### 2. Spectroscopie UV - visible

###### a) Principe du spectrophotomètre

Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de:

- une source de lumière blanche
- un monochromateur permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise (ici  $\lambda = 551 \text{ nm}$ )
- un séparateur de faisceau.

En sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser.



Pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance  $A$  d'un échantillon représente le rapport de l'intensité de la radiation incidente  $I_0$  sur l'intensité de la radiation transmise  $I$  :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

### b) Loi de Beer – Lambert

Soit une solution contenant **une seule espèce** qui absorbe à la longueur d'onde d'étude. L'absorbance  $A$  de la solution à cette longueur d'onde est reliée à la concentration molaire du soluté  $c$ , ainsi qu'à l'épaisseur  $l$  de la solution traversée par le faisceau :

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

Avec :

$\varepsilon$  : **coefficient d'absorption molaire** qui dépend de l'espèce, du solvant avec lequel la solution est préparée, de la température et de la longueur d'onde ( $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

$A$  : sans unité

$l$  : longueur de la cuve (cm)

$c$  :  $mol \cdot L^{-1}$

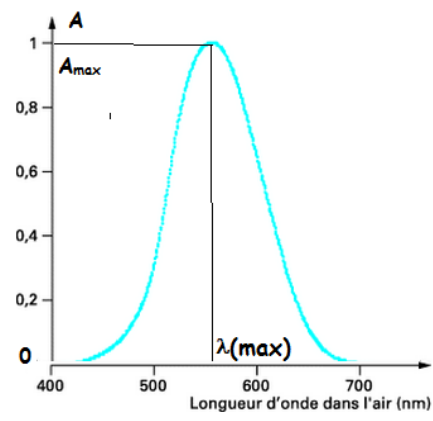
La loi de Beer-Lambert est valable pour des solutions suffisamment diluées.

Remarque :

Lorsque la solution contient plusieurs espèces qui absorbent à la même longueur d'onde, l'absorbance de la solution est égale à la somme des absorbances liées à chaque espèce. Dans le cas de 2 espèces :  $A = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2$

### c) Spectre d'absorption et couleur

Le spectre d'absorption d'une espèce en solution est la courbe représentant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde :  $A = f(\lambda)$ .



Un spectre UV- visible se décrit en indiquant les valeurs de la longueur d'onde au **maxima d'absorption**, notées  $\lambda_{\max}$ , et les **coefficients d'absorption molaires**  $\epsilon_{\max}$  correspondants. Le couple  $(\lambda_{\max}, \epsilon_{\max})$  caractérise une espèce chimique absorbante dissoute dans un solvant donné à une température donnée.

Exercice d'application : décrire le spectre UV – visible de l'acide salicylique.

**Application**

Comment décrire un spectre UV-visible ?

Pour déterminer les valeurs caractéristiques du spectre UV-visible de l'acide salicylique en solution dans le méthanol (Fig. 3), il faut repérer la longueur d'onde du maximum de la courbe,  $\lambda_{\max}$ , et calculer la valeur du coefficient  $\epsilon$  à l'aide de la loi de Beer-Lambert.

Le spectre de la Figure 3 présente deux maxima :

pour  $\lambda_1 = 235$  nm et  $\lambda_2 = 302$  nm.

Pour chaque maxima, le coefficient d'absorption molaire se calcule par :

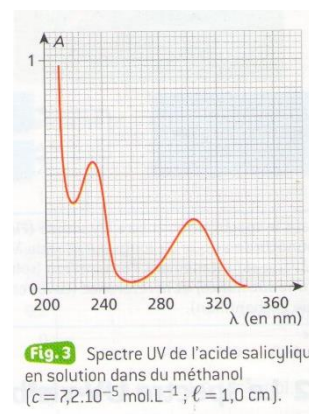
$$\epsilon = \frac{A}{\ell \times c}$$

où A est mesurée sur le spectre ;  $\ell$  et c sont données dans l'énoncé.

$$\epsilon_{235} = \frac{0,55}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{302} = \frac{0,3}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

► Exercice 6 p.125



La **couleur perçue** de la solution est la **couleur complémentaire** de la couleur correspondant au maximum d'absorption (voir cercle chromatique p 93 doc 2).

Une substance colorée est une espèce chimique qui absorbe une partie des radiations du domaine visible, le maximum d'absorption pouvant cependant être situé dans le proche infrarouge ou dans l'U.V.

Une espèce qui n'absorbe aucune radiation du domaine visible est **incoloré**.

### d) Chromophores

Un **chromophore** est un groupe d'atomes responsable d'une **absorption caractéristique**. Sa longueur d'onde au maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  est donnée dans des tables.

Lorsque le nombre de liaisons conjuguées augmente dans une molécule,  $\lambda_{\max}$  augmente (le spectre se déplace vers le rouge), ainsi que l'intensité de la bande.