



# **SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION MOLÉCULAIRE DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE**

*Présenté le 11/02/20*  
*par*  
*Dr F.BENKAZA*

# LE PLAN

I. GENERALITES

II. PRINCIPE

IV. ECHANTILLONS, DÉFINITIONS

V. ETUDE DES SPECTRES

III. APPAREILLAGE

VI. APPLICATIONS

VII. CONCLUSION



# I. GENERALITES

1. INTRODUCTION

2. LE DOMAINE SPECTRAL

3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

# 1. INTRODUCTION

-La spectroscopie dans l'ultra-violet et le visible est une méthode fondée sur les modifications de la structure électronique des molécules.

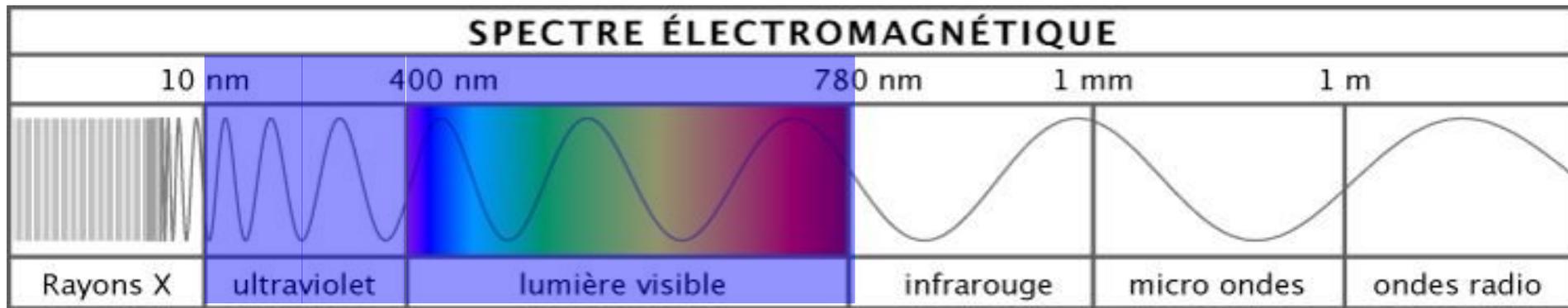
-Caractéristiques de la transition électronique:

Si une molécule isolée absorbe un photon de la région UV-visible, l'énergie d'un ou plusieurs électrons de valence est augmentée. L'électron passe d'une orbitale liante à une orbitale antiliante. Le processus de retour à l'état fondamental est une relaxation non rayonnante.

# 1. INTRODUCTION

Espèce chimique	Domaine énergétique	Domaine spectral	Méthodes basées sur le phénomène d'absorption	Méthodes basées sur le phénomène d'émission
Moléculaire	Electronique	UV/Visible	Spectrométrie UV/Visible	Fluorescence Phosphorescence Bio et chimiluminescence
	Vibration-rotation	Infrarouge	Spectrométrie infrarouge	
	Variation de spin (Electron ou noyau)	Micro-ondes	RMN Résonance paramagnétique électronique	
Atomique	électronique	UV/Visible	SAA	SEA

## 2. LE DOMAINE SPECTRAL



$$E = h\nu = h.c/\lambda$$

**E**: Energie d'un photon

**h**: Constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ )

**$\nu$** : Fréquence (Hz)

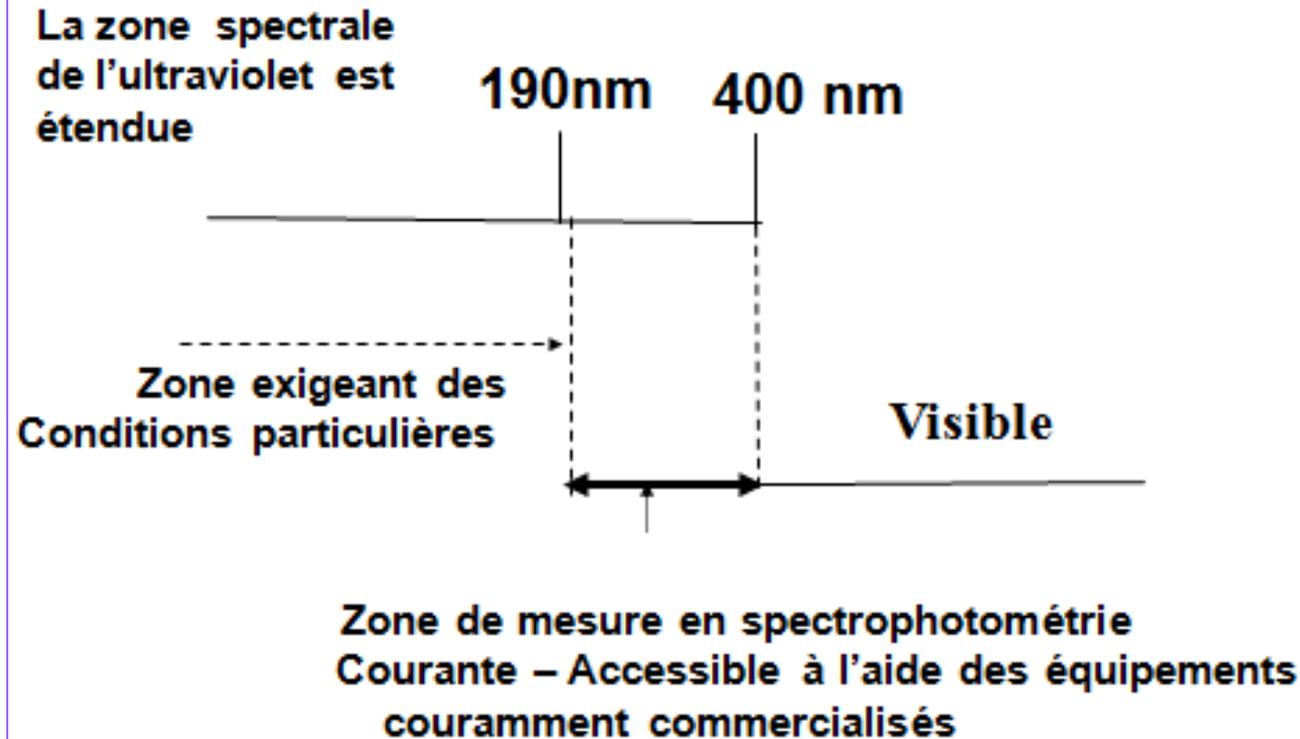
**$\lambda$** : Longueur d'une onde exprimée en nm

**C**: Vitesse de la lumière ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

## 2. LE DOMAINE SPECTRAL

<b>UV lointain: 10-200 nm</b>	<b>Energie très importante</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Opérer sous courant d'azote ou sous – vide</li><li>-Absorption de O<sub>2</sub>, du CO<sub>2</sub> et des vapeurs d'eau</li><li>--Le verre/le quartz absorbent le rayonnement.</li></ul>
<b>Proche UV: 200-400 nm</b>	<b>Energie importante</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>-L'atmosphère est transparente</li><li>-Possibilité d'utiliser du matériel optique en quartz</li><li>-Transitions électroniques</li></ul>
<b>Visible: 400-800 nm</b>	<b>Energie faible</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Le verre n'absorbe pas.</li><li>-L'atmosphère est transparente.</li></ul>

## 2. LE DOMAINE SPECTRAL



**Fig :1-2 Schéma simplifié du domaine spectral UV/VIS**

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Structure électronique des molécules

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel aux types d'électrons intervenant dans ces transitions.

Electrons  $\sigma$ : (fortement liés) qui assurent les liaisons monovalentes des hydrocarbures saturés Ex : C – C

### 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

#### Electrons « $\pi$ » :



Les liaisons insaturées sont constituées d'une liaison simple (électrons  $\sigma$ ) et d'une ou plusieurs liaisons constituée(s) d'électrons  $\pi$  : insaturation.

#### Electrons « $n$ » :

Electrons libres des hétéro-atomes tels que N, O, S, halogène.

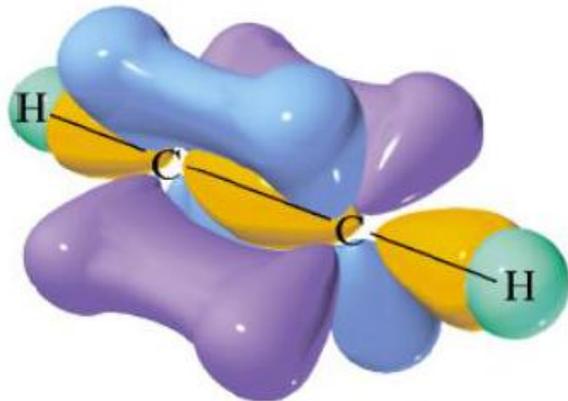
Ils peuvent subir 2 types de transitions

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

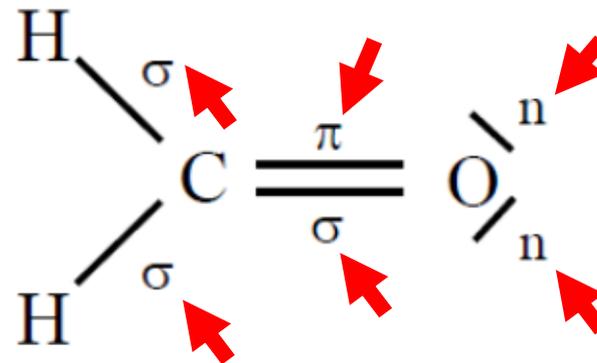
**Liaison  $\sigma$**  : liaison simple liante.

**Liaison  $\pi$**  : deuxième et troisième liaison multiple

**Doublets libres  $n$**  : orbitales non liants



*Liaisons de valence de l'éthyne.*

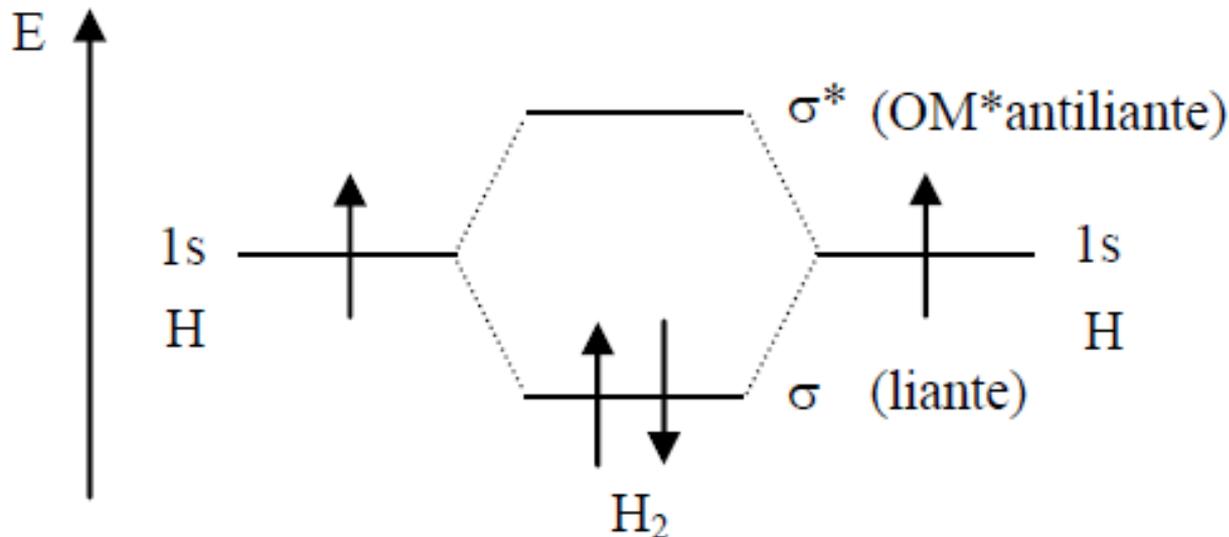


### 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

#### Structure électronique des molécules

*Orbitales moléculaire liantes* : Energie plus basse

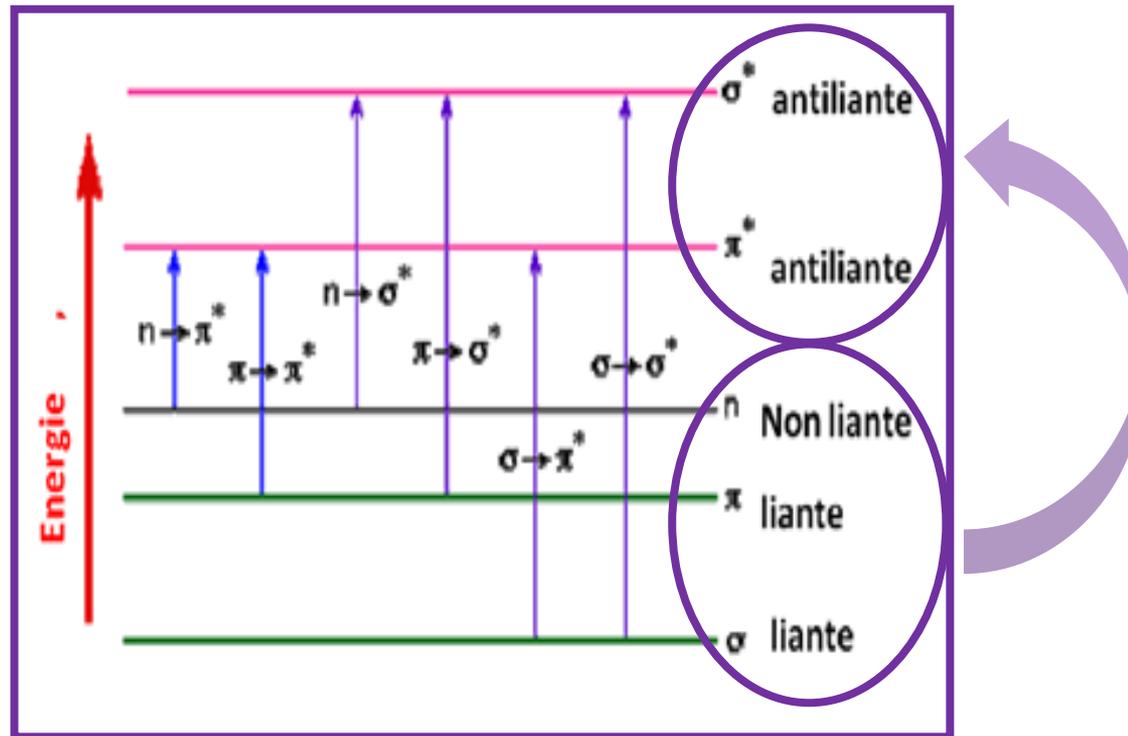
*Orbitales antiliantes (\*)* : Energie plus élevée, états excités



*Orbitale moléculaire de  $H_2$ .*

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

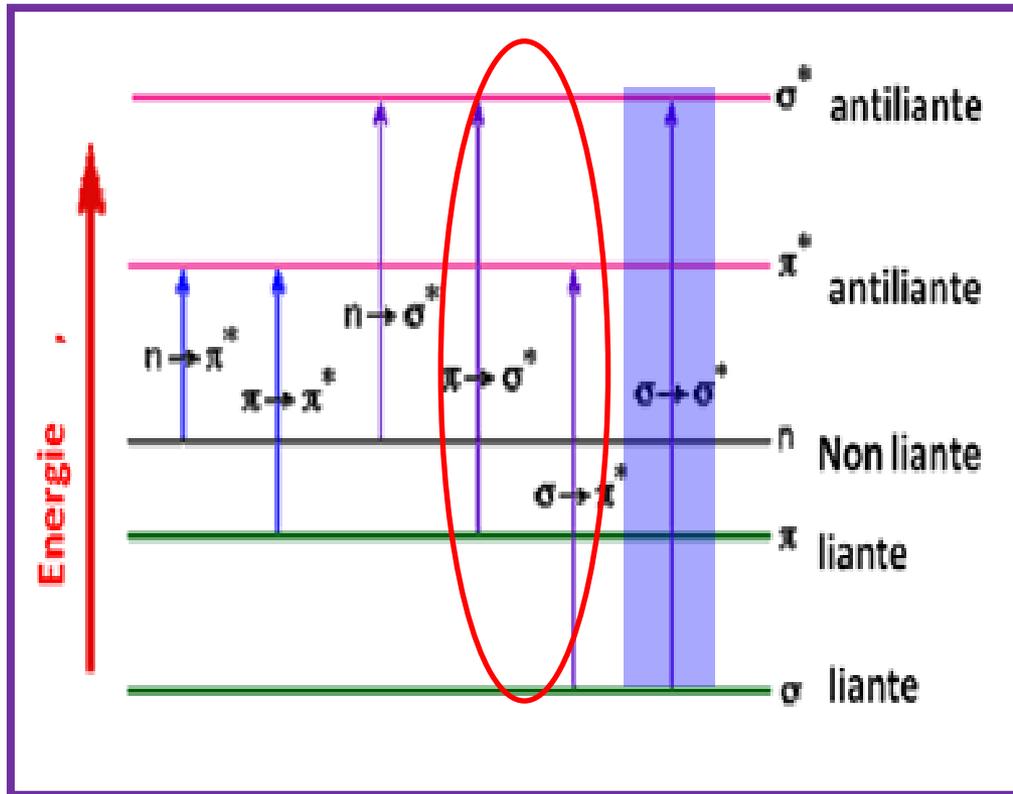
Transitions énergétiquement possibles



Mais pas toutes les transitions sont permises

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises



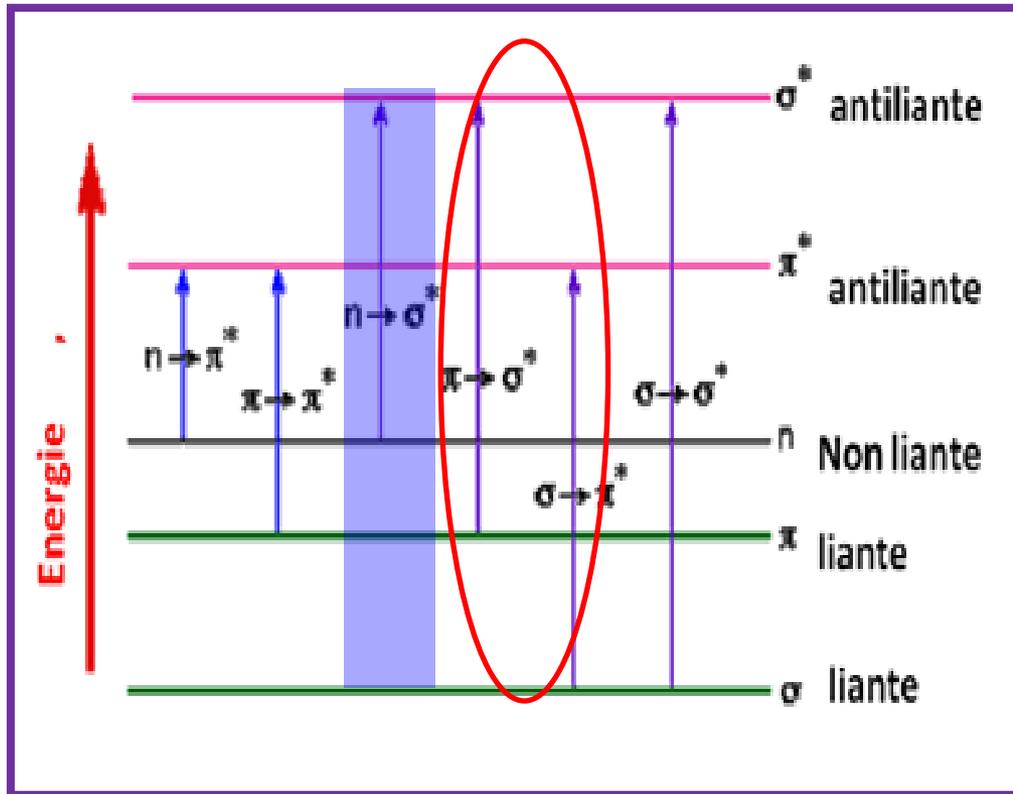
**Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$**  : UV lointain ( $\Delta E \uparrow$ )

Nécessitent une forte énergie et se traduisent par des absorptions situées à une longueur d'onde  $\lambda$  voisine de 180 nm *Exemple* : Hexane  
Non décelables par les appareils usuels. ( $\epsilon = 10000$ )

Pas observée  
en pratique

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises



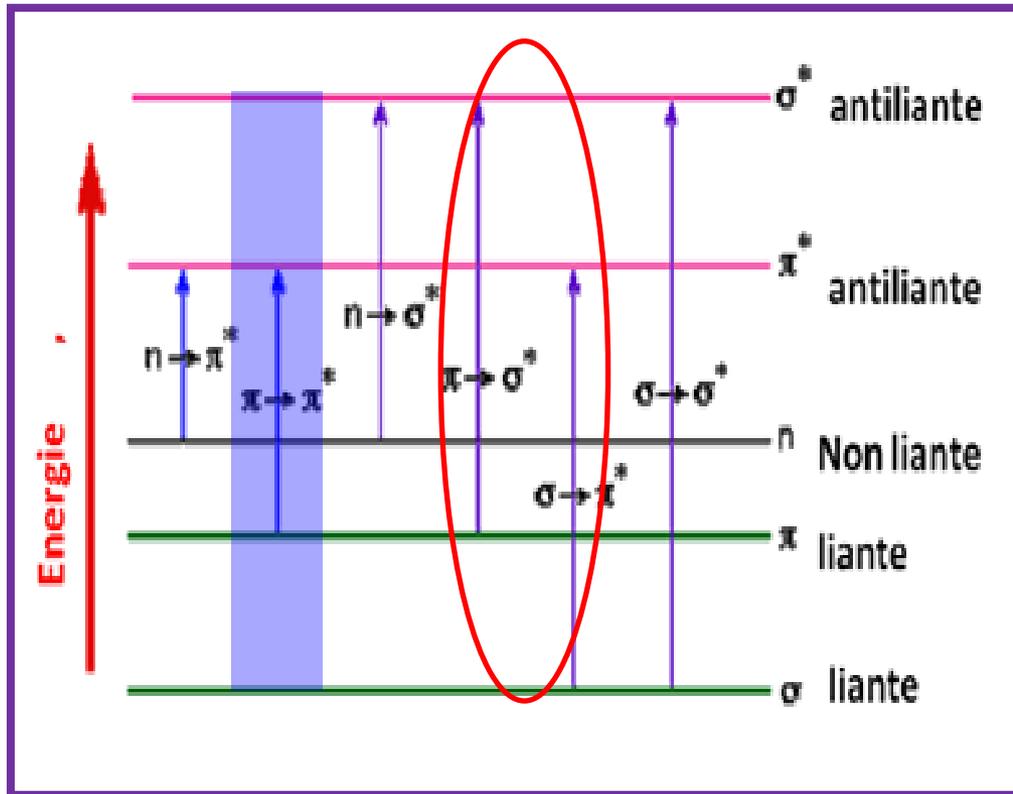
**Transition  $n \rightarrow \sigma^*$**  : Intensité moyenne (N,O,S,Cl)

Alcools : 180nm    Ethers : 190nm

Dérivés halogénés : 220nm

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises

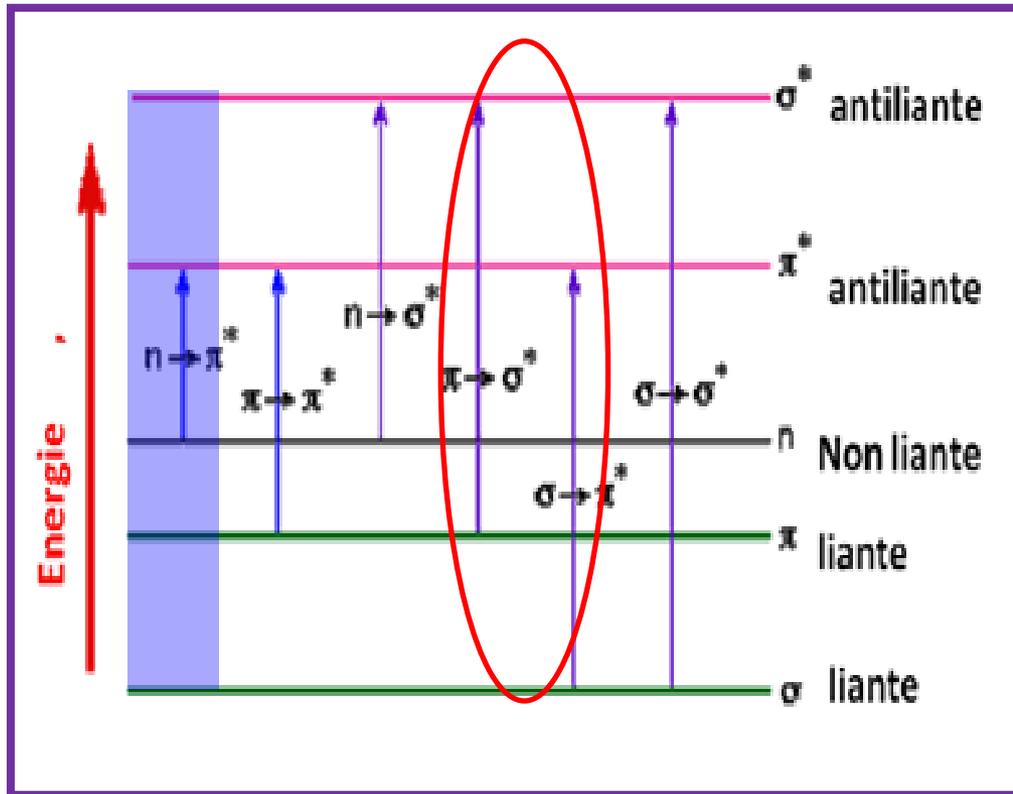


**Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (bande K) :** doubles liaisons  
éthyléniques isolées

*Exemple :* Ethylène  $\lambda_{\max} = 165\text{nm}$  ( $\epsilon = 16000$ )

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises



**Transition  $n \rightarrow \pi^*$  (bande R)**: Hétéroatomes à doublet libres + système insaturé

*Exemple* : C=O       $\lambda_{\max} = 270-295\text{nm}$  ( $\epsilon = \text{faible}$ )

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises

### Transition $n \rightarrow \pi^*$ (bande R):

C'est la transition la moins énergétique. Elle donne lieu à des bandes de faible intensité.

On la rencontre pour des molécules comportant un hétéro-atome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé

# 3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

## Transitions permises

Transitions	Origine	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Liaison monovalente	<150	
$n \rightarrow \sigma^*$	Doublet électronique d'un système saturé	150-250	50-2000
$\pi \rightarrow \pi^*$	Double liaison	200-700	1000-10000
$n \rightarrow \pi^*$	Doublet électronique d'un système insaturé		10-100

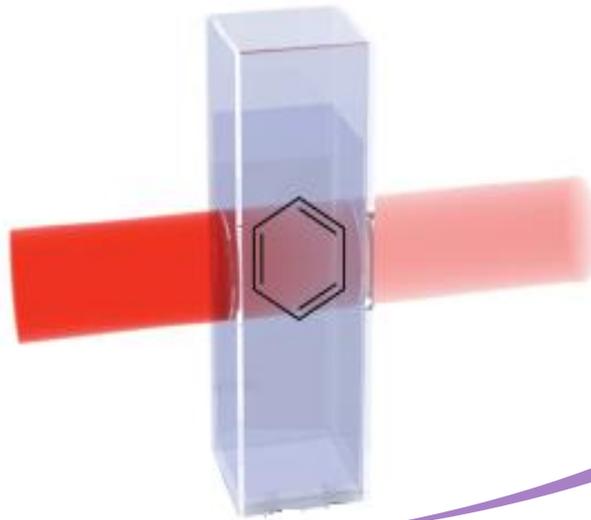
	Transition	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Ethylène (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
1-hexyne (C $\equiv$ C)	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Ethanal (C=O)	$n \rightarrow \pi^*$	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Nitrométhane (NO <sub>2</sub> )	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000
Bromure de méthyle (H <sub>3</sub> C-Br)	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200



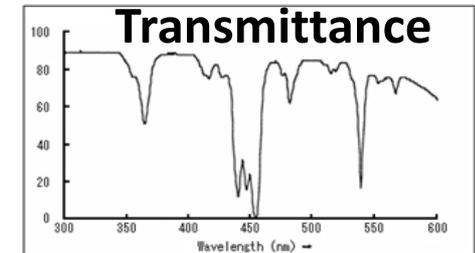
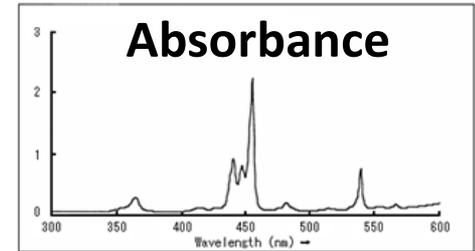
# II. PRINCIPE

## II. PRINCIPE

Rayonnement incident  
Lumière visible ou  
rayonnement ultraviolet



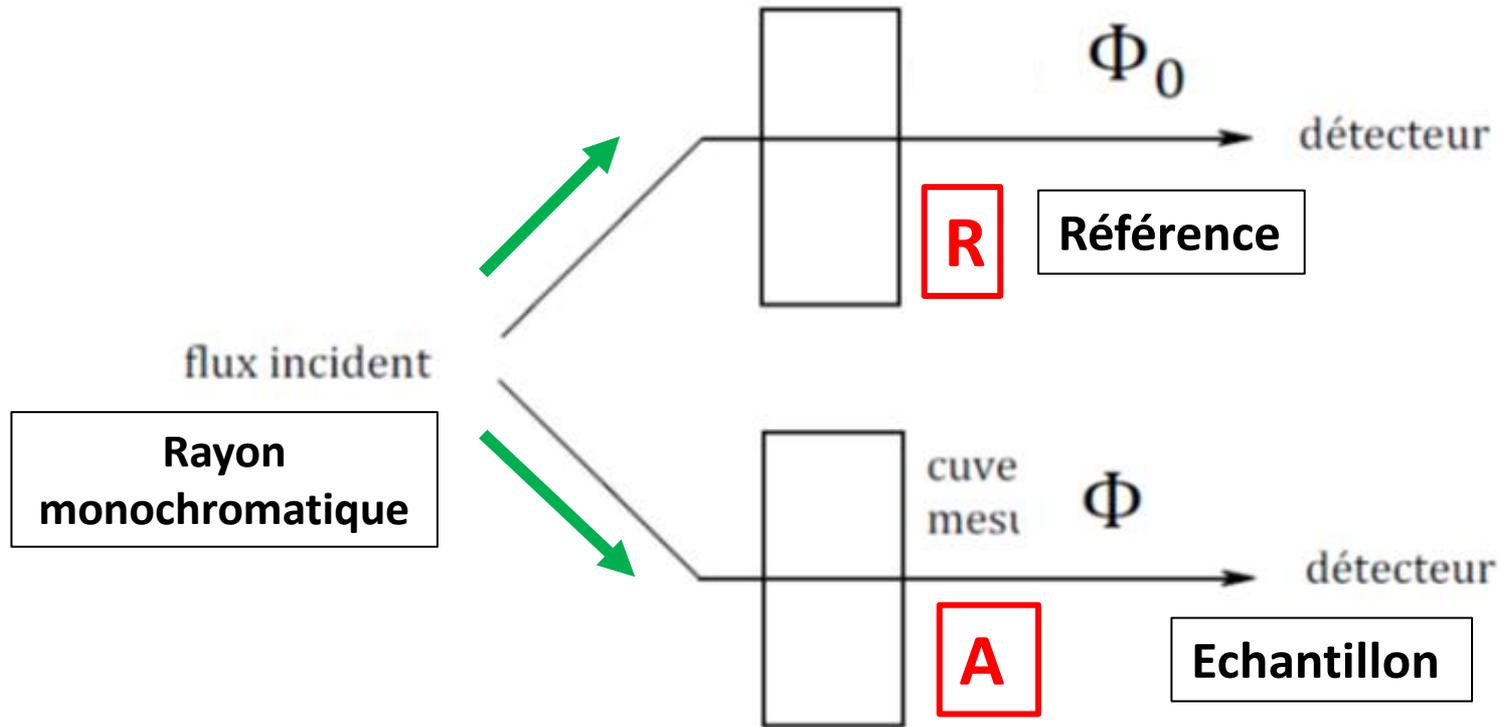
Interaction des photons avec  
les molécules absorbantes  
dans ce domaine



## II. PRINCIPE

Substance **A** absorbante dans un Solvant **S** à priori transparent

Une mesure en spectrophotométrie est basée sur la comparaison du flux énergétique de deux rayons lumineux



Principe d'une mesure spectrophotométrique

The background features several large, semi-transparent Easter eggs in shades of purple, pink, and yellow, arranged in a descending staircase pattern from top-left to bottom-right. In the bottom-right corner, there is a cluster of smaller, overlapping bubbles in various colors including green, cyan, and blue.

# III. LES ÉCHANTILLONS: DÉFINITIONS

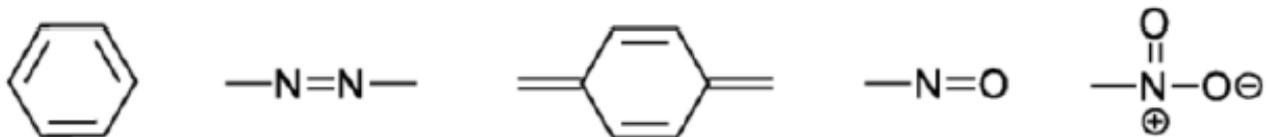
# III. LES ECHANTILLONS

Nom	Chromophore	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )
amine	-NH <sub>2</sub>	195	3 000
oxime	= NOH	190	5 000
nitro	- NO <sub>2</sub>	210	3 000
nitrite	- ONO	230	1 500
nitrate	- ONO <sub>2</sub>	270	12
nitroso	- N = O	300	100

aromatiques.

dérivés éthyléniques, carbonylés, nitrosés, nitrés, azoïque, stilbénique (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)...

En images :



# III. LES ECHANTILLONS

## Auxochromes

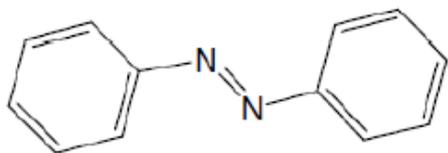
Groupement saturé avec des électrons libres liés aux chromophores, permettant de modifier les caractéristiques d'absorption de celui-ci (amplifier la couleur).

Exemple : Halogène : Br; I, Cl, F

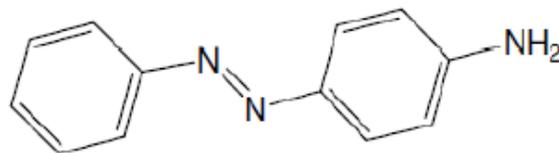
Groupement alcoyls :  $\text{CH}_3$ - $\text{C}_2\text{H}_5$

$\text{NH}_2$ , OH

*le chromophore azobenzène est incolore, il donne le jaune d'aniline lorsqu'il reçoit l'auxochrome  $\text{NH}_2$  :*



Azobenzène



Jaune d'aniline

The background features several large, semi-transparent Easter eggs in shades of purple, pink, and yellow. On the right side, there is a cluster of smaller, colorful bubbles in shades of green, blue, and purple. The text is overlaid on this background.

# IV. LE SPECTRE

1. LES TYPES DE SPECTRES

2. MODIFICATIONS DES SPECTRES

3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

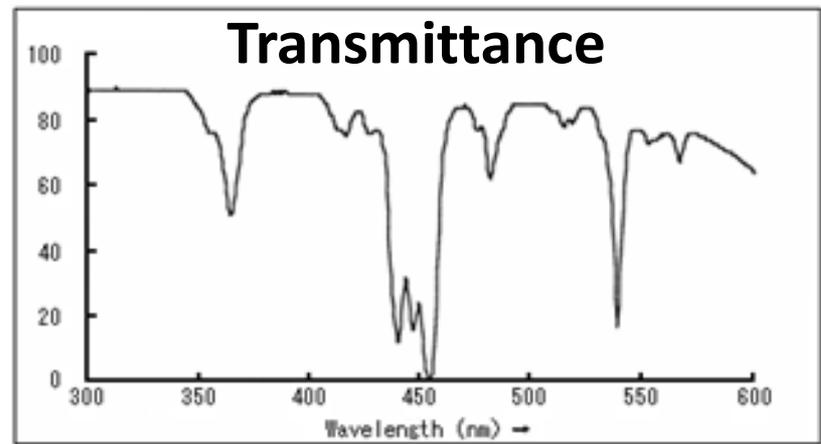
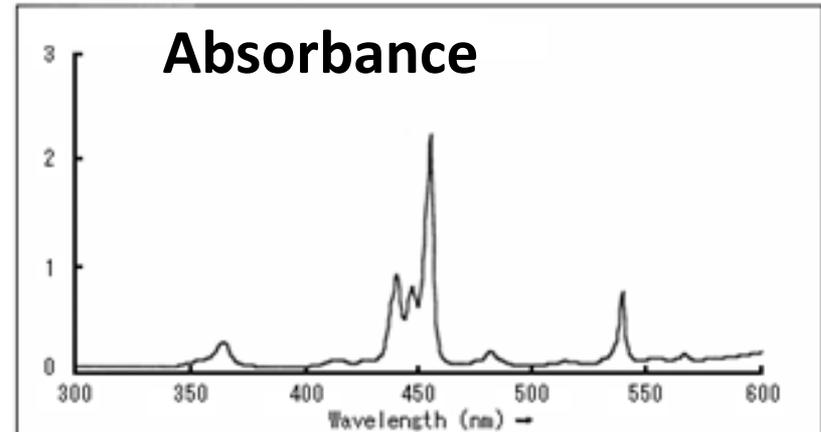
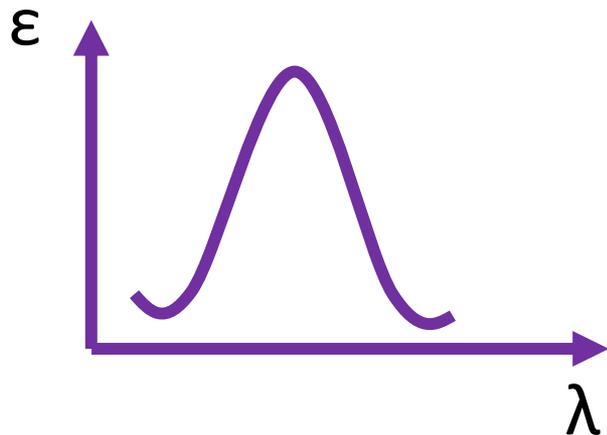
# 1. LES TYPES DE SPECTRES

Transmittance :

$$T = \frac{P}{P_0} \quad T\% = \frac{P}{P_0} \cdot 100\%$$

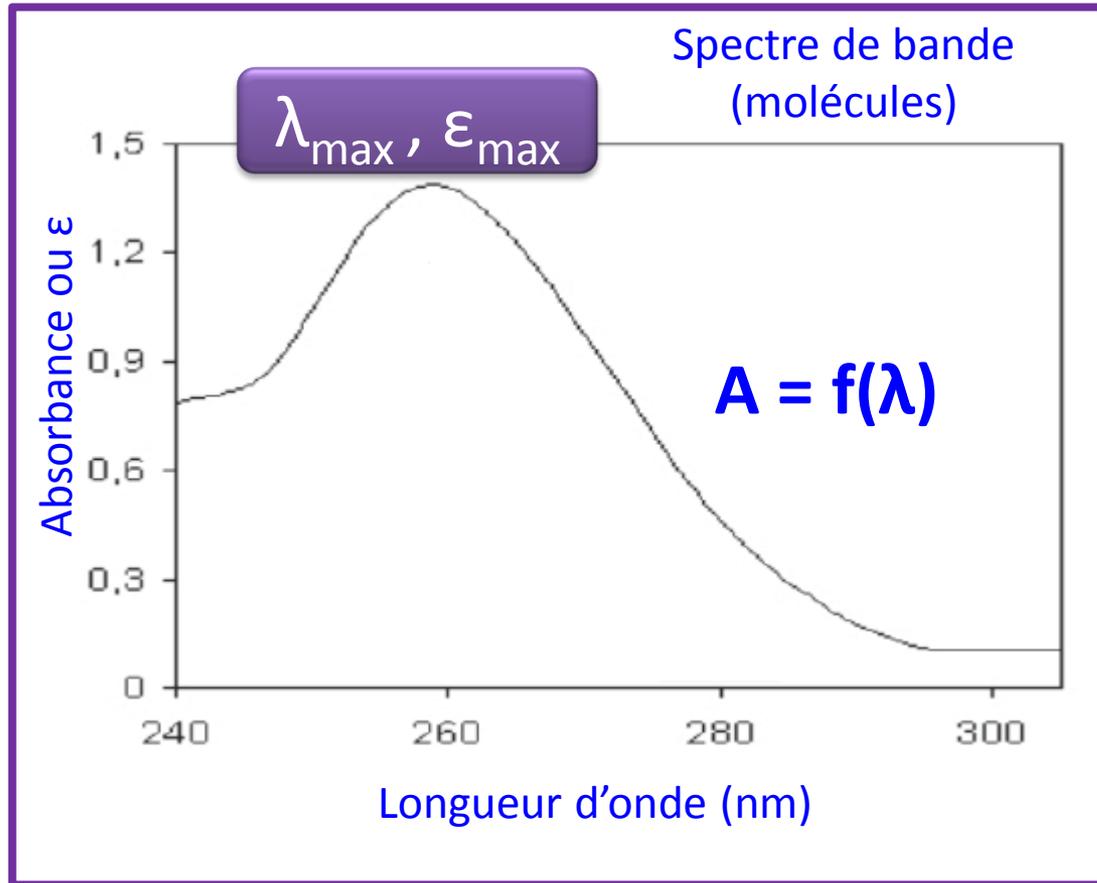
Absorbance :

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

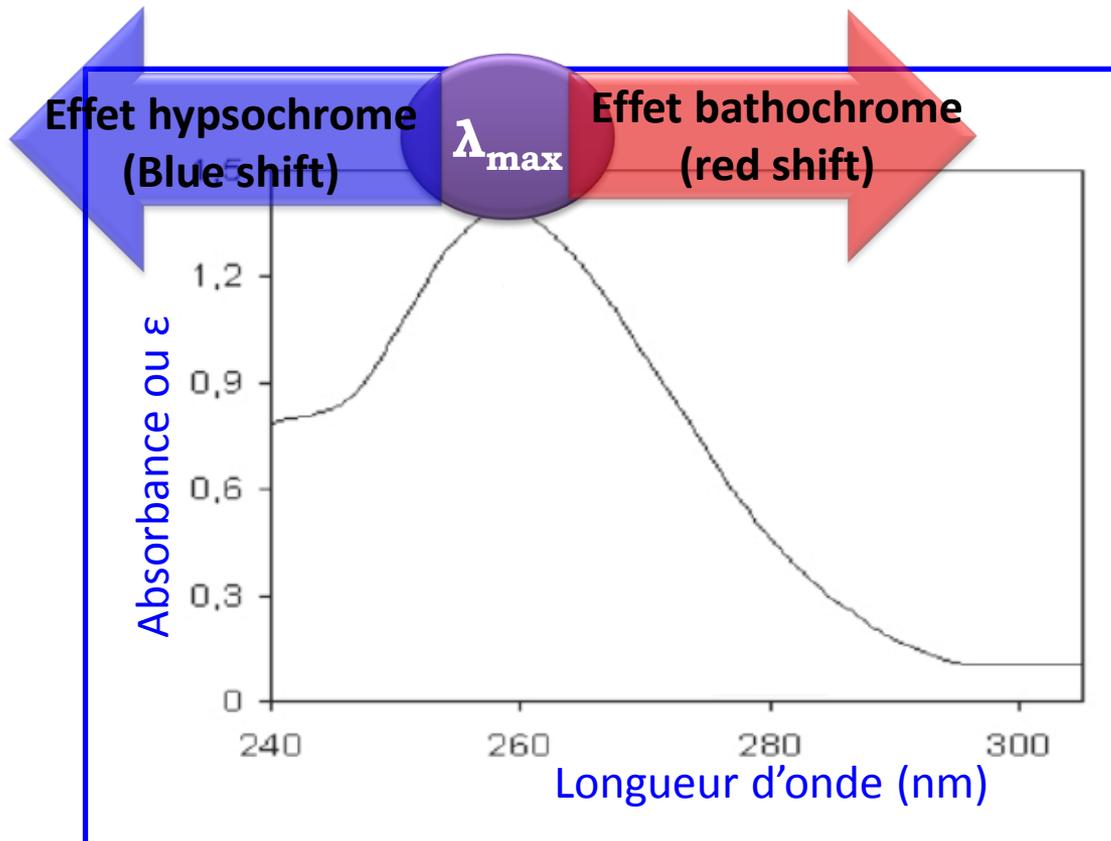


# 1. LES TYPES DE SPECTRES

Les spectres les plus utilisés sont ceux de  $A$  et  $\epsilon$  en fonction de  $\lambda$  :  
spectres de bande caractérisés par :  $\lambda_{\max}$  et  $A_{\max}$  ou  $\epsilon_{\max}$



## 2. MODIFICATIONS DES SPECTRES

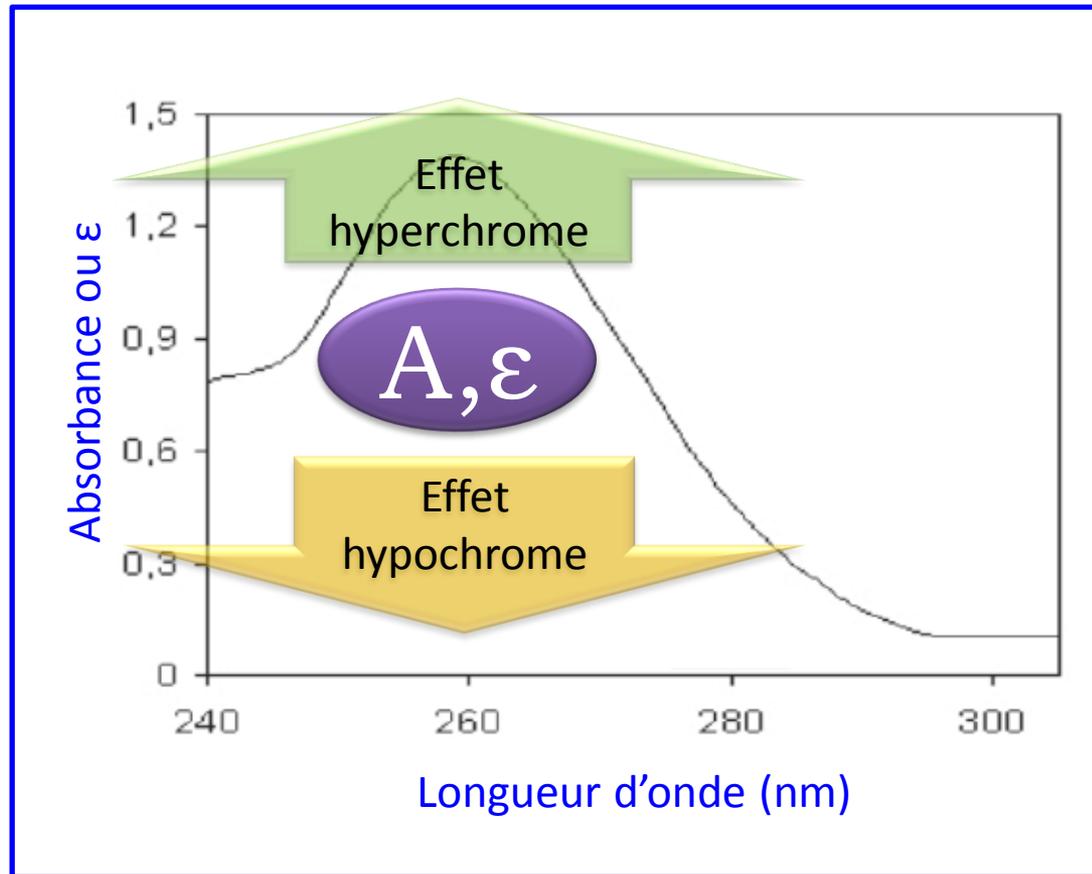


## 2. MODIFICATIONS DES SPECTRES

Effet hypsochrome : déplacement de l'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes dû à une substitution ou à un effet de solvant (déplacement vers le bleu ou bleu shift).

Effet bathochrome : déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes dû à une substitution ou un à effet de solvant (déplacement vers le rouge ou red shift).

## 2. MODIFICATIONS DES SPECTRES



## 2. MODIFICATIONS DES SPECTRES

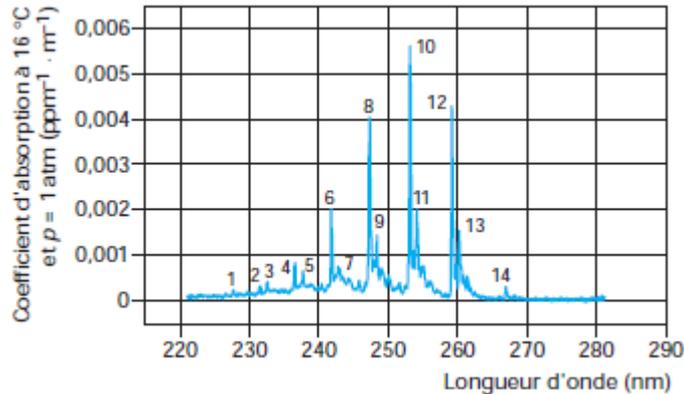
Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption.

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

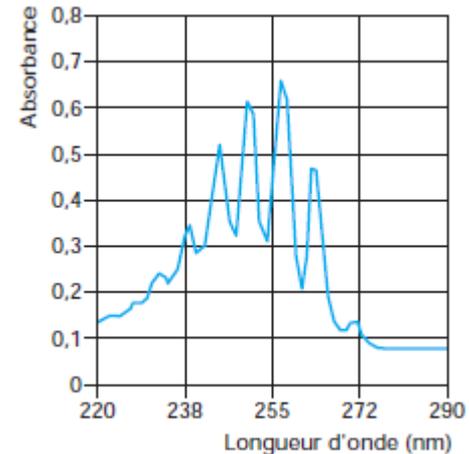
# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.1. Facteurs propres à la molécule

Influence de la nature de l'échantillon sur le spectre de bande



Le benzène à l'état gazeux



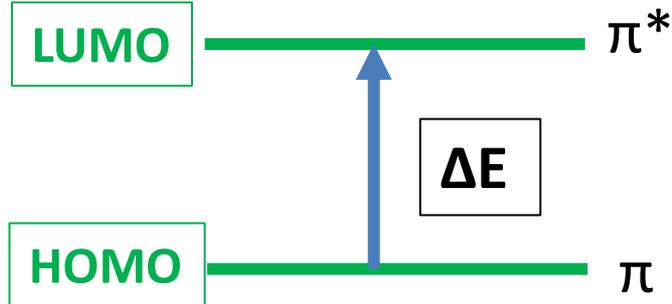
Le benzène en solution

La structure fine des spectres disparaît lors du passage d'un état gazeux à l'état liquide.

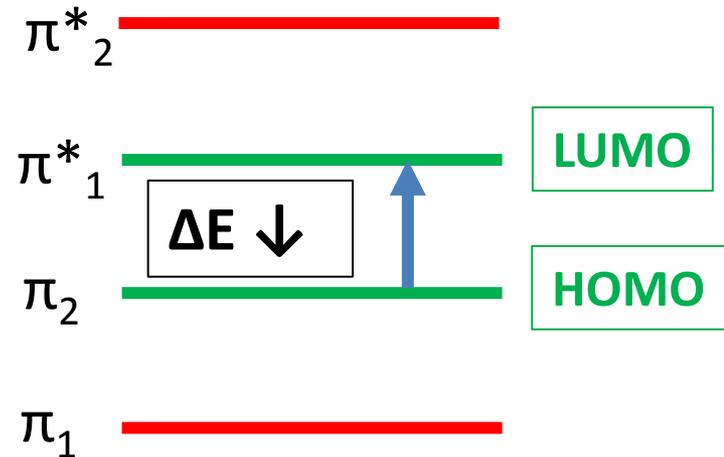
# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.1. Facteurs propres à la molécule

Effet de conjugaison (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ )



Éthylène (1 liaison  
conjuguée)



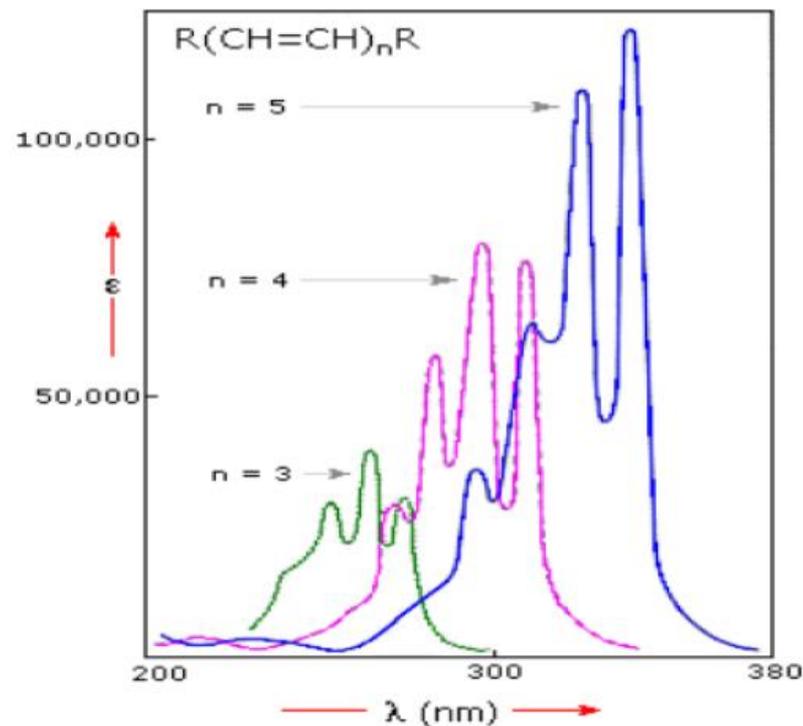
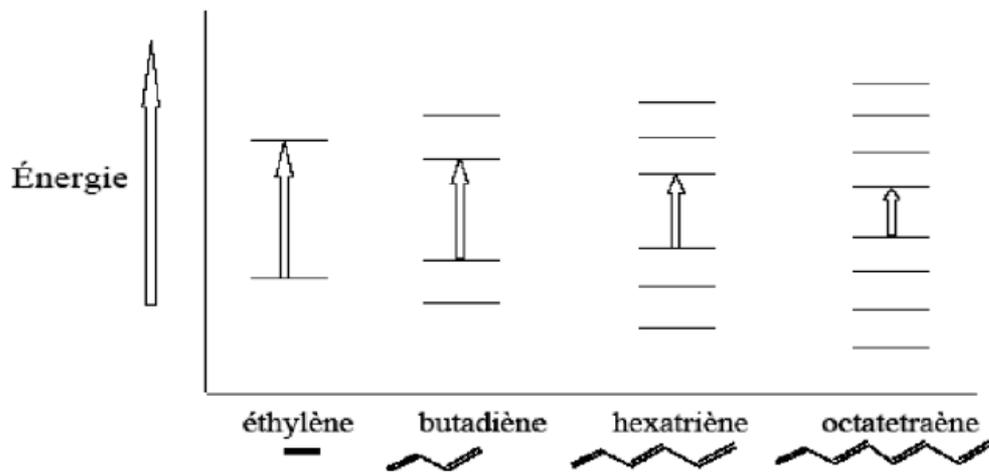
Butadiène (2 liaisons  
conjuguées)

Effet **bathochrome** et **hyperchrome** due à la diminution du niveau énergétique  $\pi^*$  et l'augmentation de celui de  $\pi \Rightarrow \Delta E$  se réduit et  $\lambda \uparrow$

# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.1. Facteurs propres à la molécule

Effet de conjugaison (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ )

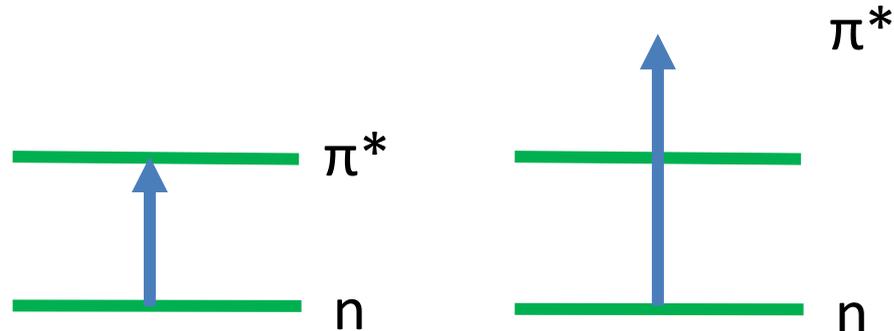
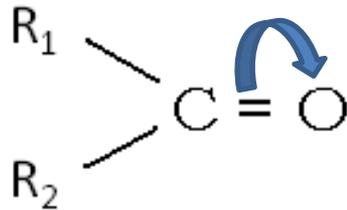


*Effets hyperchrome et bathochrome de la conjugaison.*

# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.1. Facteurs propres à la molécule

Effet mésomère (transition  $n \rightarrow \pi^*$ )



Niveau  $n$  : inchangé  
Niveau  $\pi^*$  :  $\Delta E \uparrow$

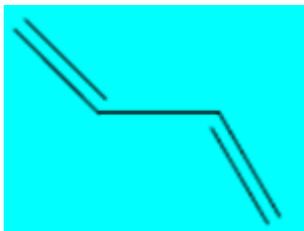
**Effet hypsochrome**

# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.1. Facteurs propres à la molécule

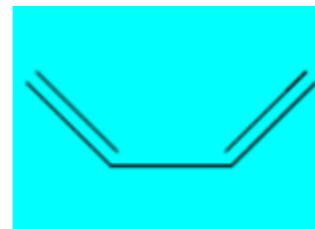
Effet stérique

Isomérisie cis/trans



trans ( $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$ )

Effet hypsochrome



cis ( $\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}$ )

La forme cis est plus tendue et fournit plus d'énergie pour rester dans cette position

### 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

#### 3.2. Facteurs dues à l'environnement de la molécule (solvant)

##### Absorption propre du solvant

Solvant	Limite d'absorption (nm)
Acétone	329
Benzène	278
DMF	267
Ethanol	205
Toluène	285
Eau	180

**Solvants non absorbants aux longueurs d'ondes d'absorption de l'analyte.**

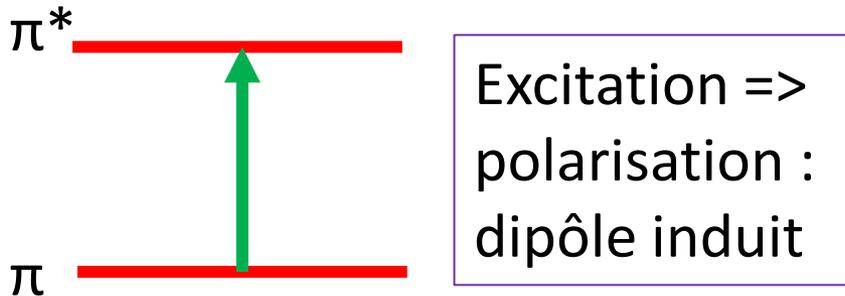
# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.2. Facteurs dues à l'environnement de la molécule (solvant)

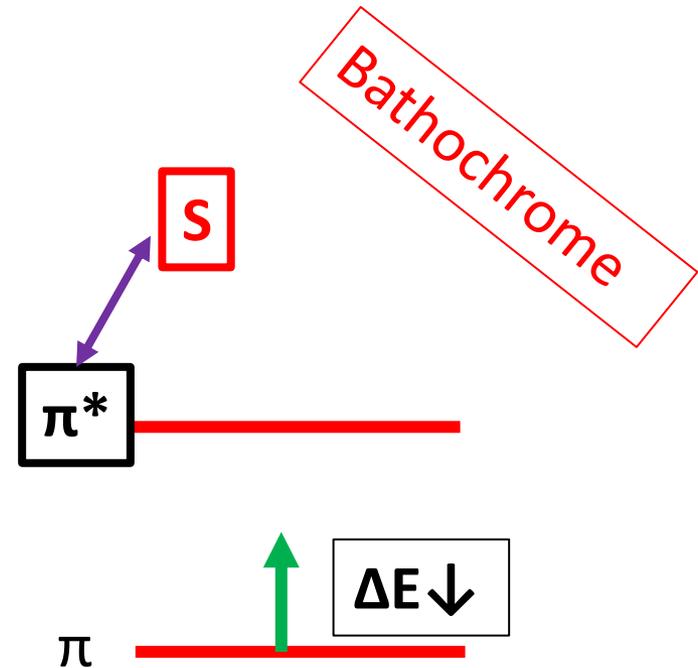
Interaction dipôle - dipôle

**Interactions** : solvant polaire -  $\pi^*$   
solvant polaire - n

Pour les électrons  $\pi$  (bande K):



Solvant apolaire



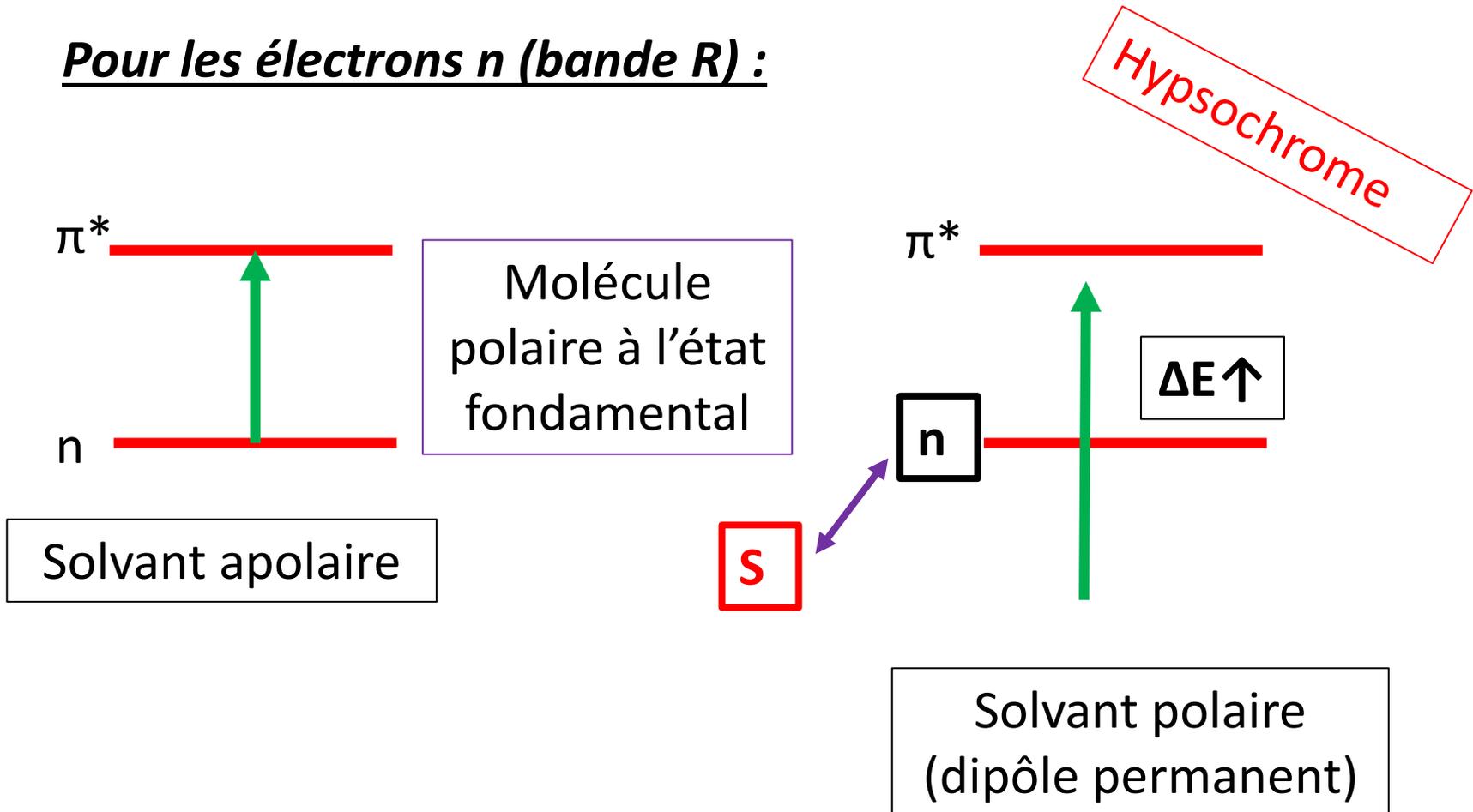
Solvant polaire  
(dipôle permanent)

# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.2. Facteurs dues à l'environnement de la molécule (solvant)

Interaction dipôle - dipôle

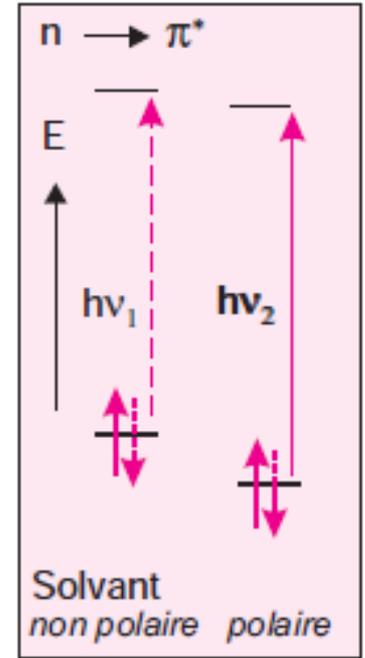
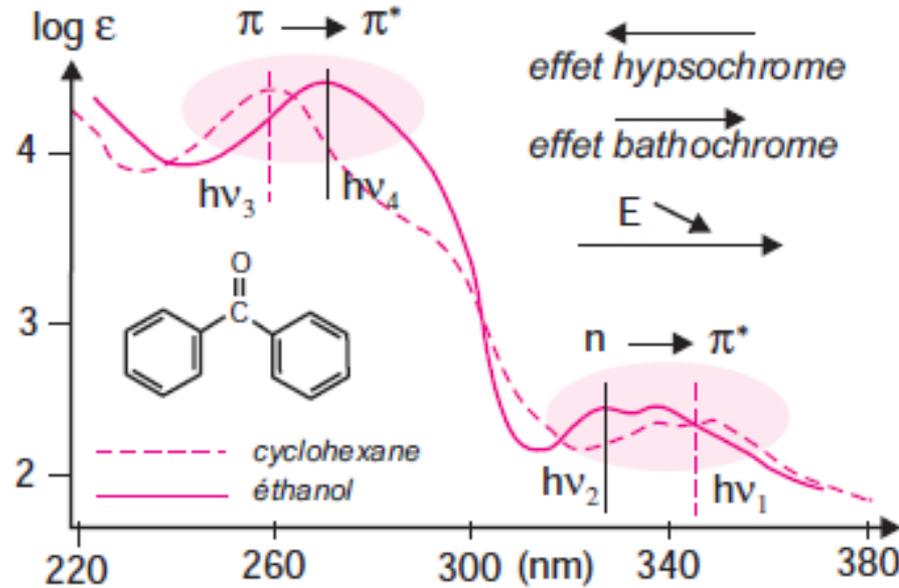
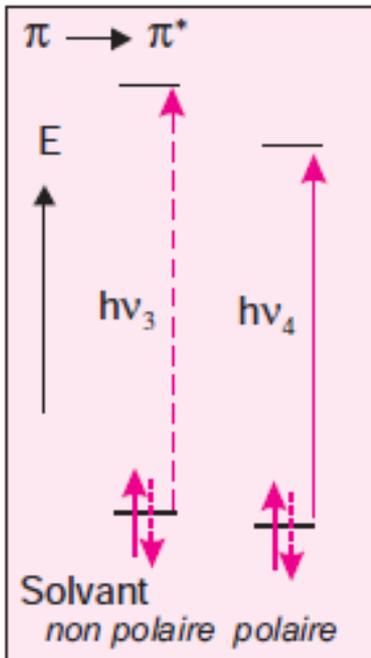
Pour les électrons  $n$  (bande R) :



# 3. FACTEURS MODIFIANTS L'ABSORPTION

## 3.2. Facteurs dues à l'environnement de la molécule (solvant)

### Interaction dipôle - dipôle



Spectres de la benzophénone dans le cyclohexane (1) et dans l'éthanol (2)

# V. APPAREILLAGE

1. LES SOURCES DE RAYONNEMENT
2. SYSTÈMES DISPERSIFS
3. LES CUVES OU LES CELLULES DE MESURE
4. LES DETECTEURS

# V. APPAREILLAGE

## SPECTROPHOTOMÈTRES UV-VISIBLE



# LE SPECTROPHOTOMÈTRE

SOURCE DE RAYONNEMENT

MONTAGE A OPTIQUE INDIRECT (INVERSE)

CELLULE DE MESURE

SPECTROGRAPHEUR

APPAREILS SEQUENTIELS  
SEMULTANES

SYSTEME DISPERSIF

CELLULE DE MESURE

MONTAGE A OPTIQUE DIRECT (NORMAL)

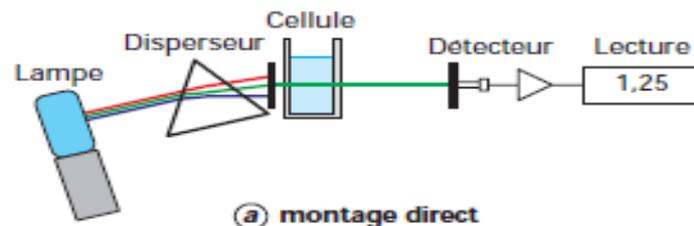
DETECTEUR

# LE SPECTROPHOTOMÈTRE

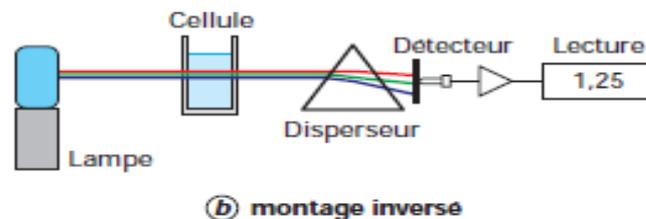
## Différentes configurations

### Appareils à simple faisceau

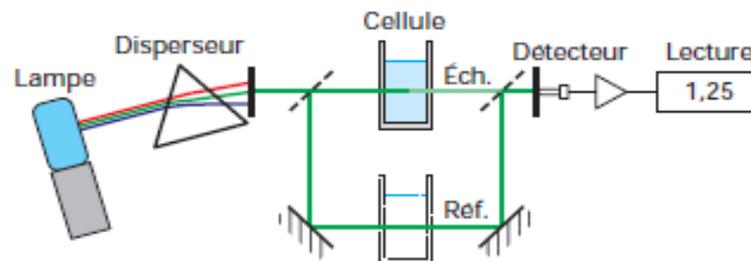
monochromateurs



Spectrographes (largement utilisé comme détecteur en HPLC)

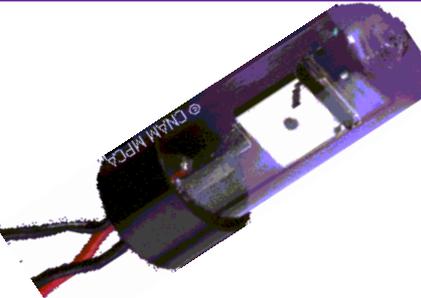


Appareils à double faisceau  
Monochromateurs ( meilleur, préférable si les solutions sont troubles)



# 1. LES SOURCES DE RAYONNEMENT

Lampe à incandescance avec un filament de tungstène et une enveloppe de quartz pour les réions allant de 350 à 800nm (Visible  $\lambda > 350$ nm)



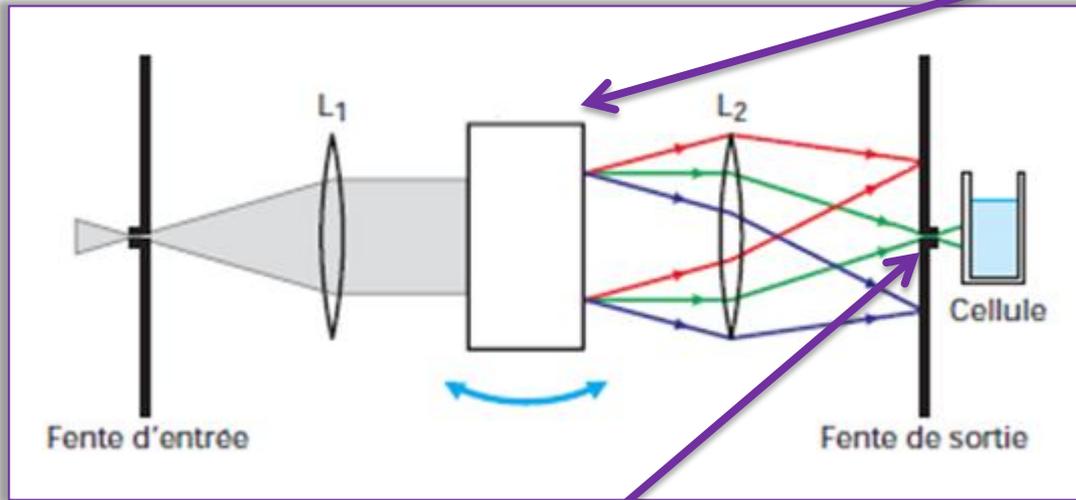
Lampe à arc au Deutérium sous moyenne pression. De 190 à 400 nm (UV  $\lambda < 350$ nm)

✓ + halogène pour porter le filament à 2850K et prolonger la durée de vie (lampe à haute pression)  
Lampe à haute pression  
Visible 300-800nm



## 2. SYSTÈMES DISPERSIFS

### 2.1. Monochromateur



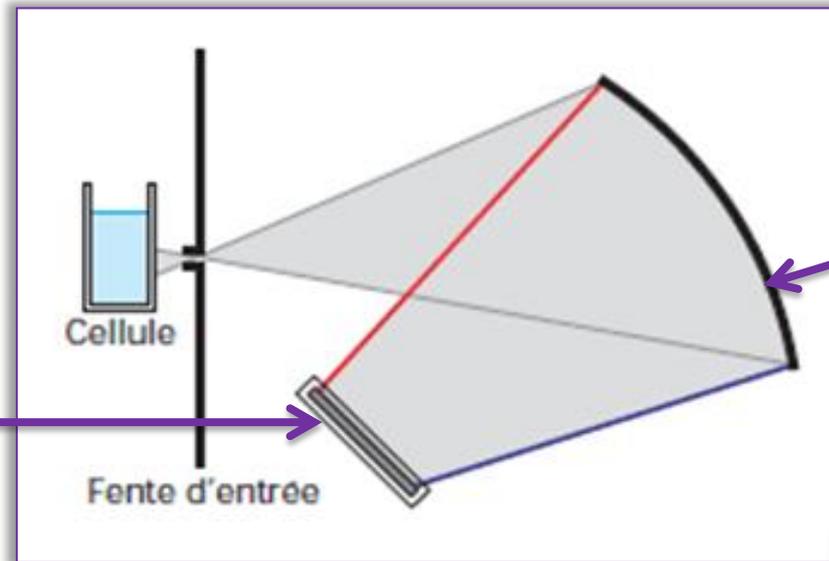
**Système dispersif  
(prisme ou réseau de  
diffraction plan de  
forme rectangulaire ou  
concave => extraire un  
domaine étroit à partir  
de la lumière émise  
par la source)**

**La longueur d'onde obtenue est  
en fonction de la largeur de la  
fente et varie en fonction du  
temps par pivotement du réseau.**

**APPAREILS SEQUENTIELS :  
une mesure de manière  
séquentielle en fonction  
de temps (une seule  $\lambda$ )**

## 2. SYSTÈMES DISPERSIFS

### 2.2. Spectrographe



**Détecteur**

**Réseau  
holographique  
concave qui sert  
de disperser et  
de miroir  
projetant le  
spectre sur les  
détecteurs**

**APPAREILS SIMULTANÉS OU  
INSTANTANÉS : le détecteur  
reçoit toutes les longueurs  
d'onde simultanément.**



### 3. LES CUVES OU CELLULES DE MESURE

**Tubes parallélépipédiques de 1x1cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur.**

- ✓ **En verre pour le visible  
(transparent jusqu'à 340nm).**
- ✓ **En quartz fondu pour les ultra-violets  
(transparent jusqu'à 200nm).**
- ✓ **En silice fondu  
(transparent jusqu'à 170nm).**
- ✓ **A usage unique : plastique  
(transparent jusqu'à 320nm).**

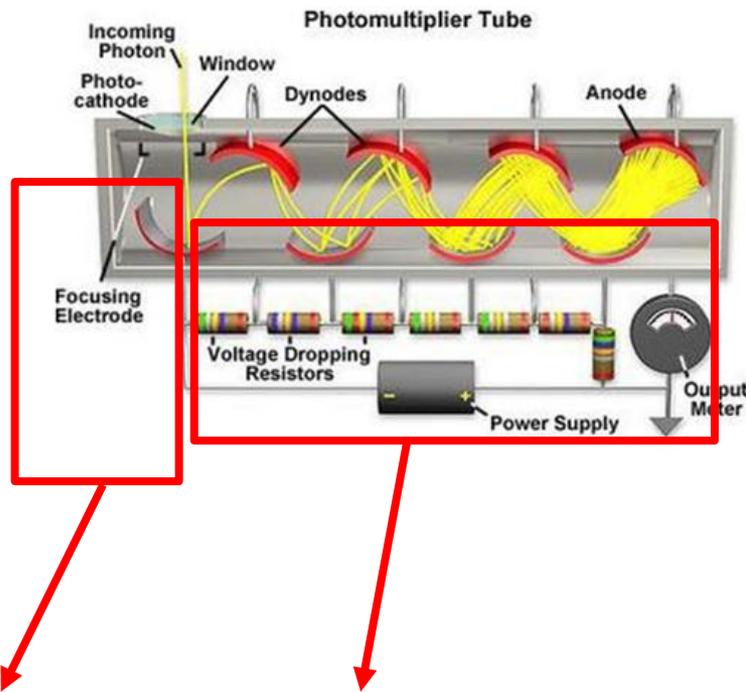


# 4. LES DETECTEURS

Fournissent une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement.

✓ tube photomultiplicateur

APPAREILS SEQUENTIELS



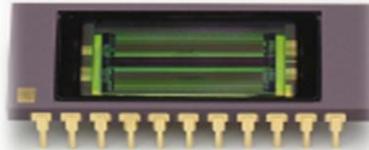
Photocathode

Cascade de dynodes

## 4. LES DETECTEURS

Fournissent une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement.

Détecteur à  
barrette de  
photodiode



**APPAREILS  
SIMULTANÉS OU  
INSTANTANÉS**

Mesure de toutes les longueurs d'onde en même instant => alignement d'un grand nombre de détecteurs



# VI. LES APPLICATIONS

1. DOMAINES D'APPLICATION

2. APPLICATIONS EN ANALYSE QUALITATIVE

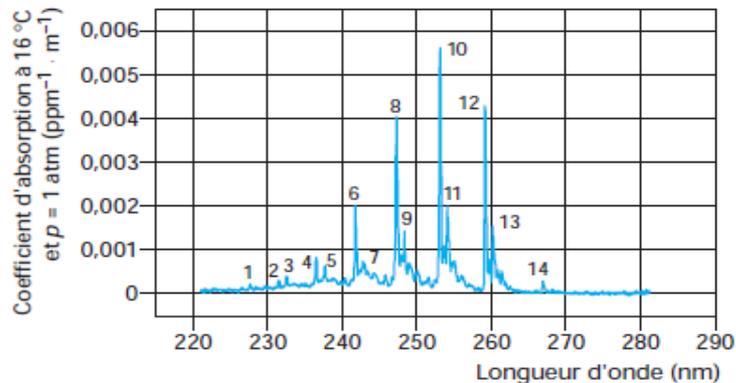
3. APPLICATIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

# 1. DOMAINES D'APPLICATIONS

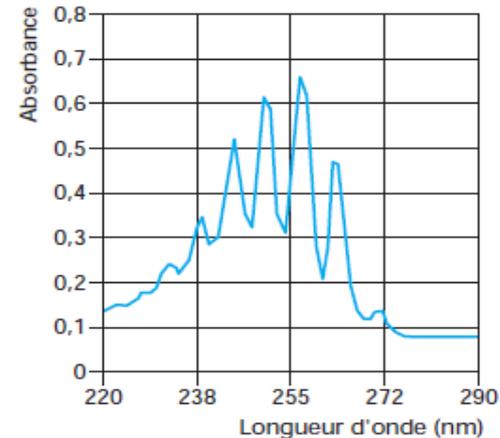


## 2. APPLICATIONS EN ANALYSE QUALITATIVE

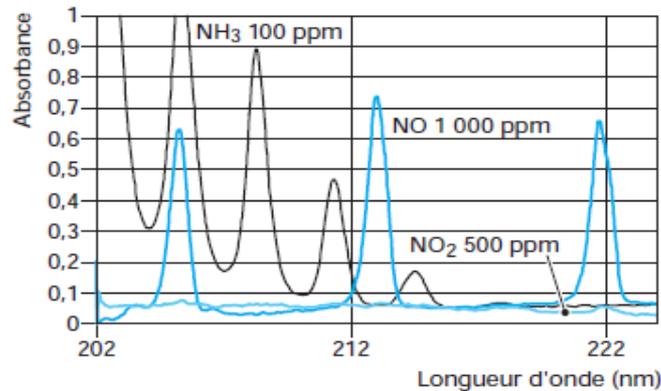
- ✓ Pour les molécules gazeuses qui absorbent dans l'UV-Visible NO, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>...: le spectre est une véritable empreinte digitale.



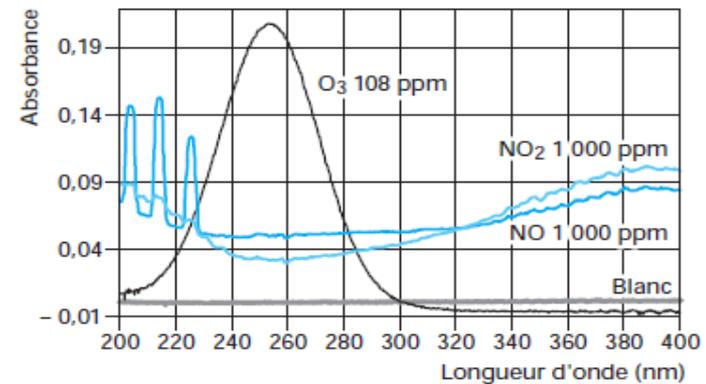
(a) benzene



(b) spectre d'absorption du benzene en solution



(c) spectres UV de NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>



(d) spectres UV de NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

- ✓ Pour les liquides et les solutions, élargissement des bandes. L'identification est douteuse.

## 2. APPLICATIONS EN ANALYSE QUALITATIVE

### Analyse des solutions

Des données sur les fonctions chimiques



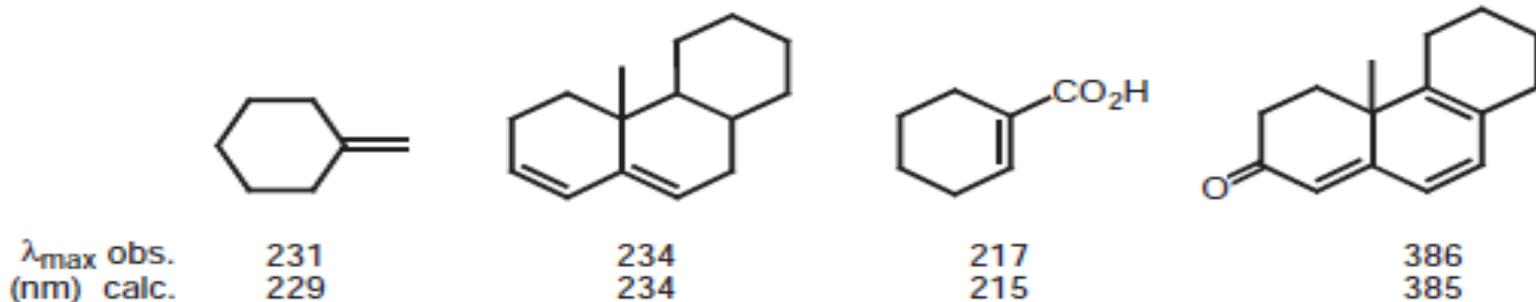
# 2. APPLICATIONS EN ANALYSE QUALITATIVE

## Analyse des solutions

Des données sur les fonctions chimiques

### Règle de Woodward-Fieser-scott

L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et positions des maxima d'absorption. Les plus connus sont les règles empiriques de Woodward-Fieser-scott qui concernent les composés carbonylés insaturés, les diènes ou les stéroïdes. A partir de tableaux rassemblant, sous forme d'incrément, divers facteurs et particularités de structure.



Correspondance entre les valeurs calculées et expérimentales pour quelques composés organiques présentant des insaturations.

# 2. APPLICATIONS EN ANALYSE QUALITATIVE

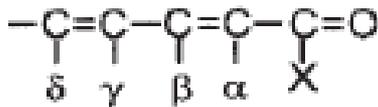
## Analyse des solutions

### Des données sur les fonctions chimiques

### Règle de Woodward-Fieser-scott

Table de corrélation en spectrométrie UV/visible. Règles de Woodward-Fieser-Scott pour le calcul de la position du maximum d'absorption des énones et diénones (précision 3 nm).

*type de structure concernée*



*solvant : méthanol ou éthanol*

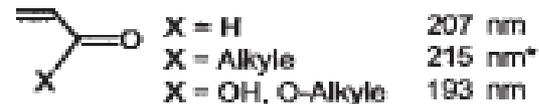
**Incréments**

chaque double liaison conjuguée additionnelle	30 nm
caractère exocyclique d'une double liaison C=C	5 nm
caractère homoannulaire diénique	39 nm
pour chaque substituant, ajouter (en nm) :	

**incrément de solvant**

eau	+ 8 nm
chloroforme	- 1 nm
éther	- 7 nm
cyclohexane	- 11 nm

**structure de base**



chaîne ouverte ou cycle à 6 C  
(cycle à 5 C : 202 nm)

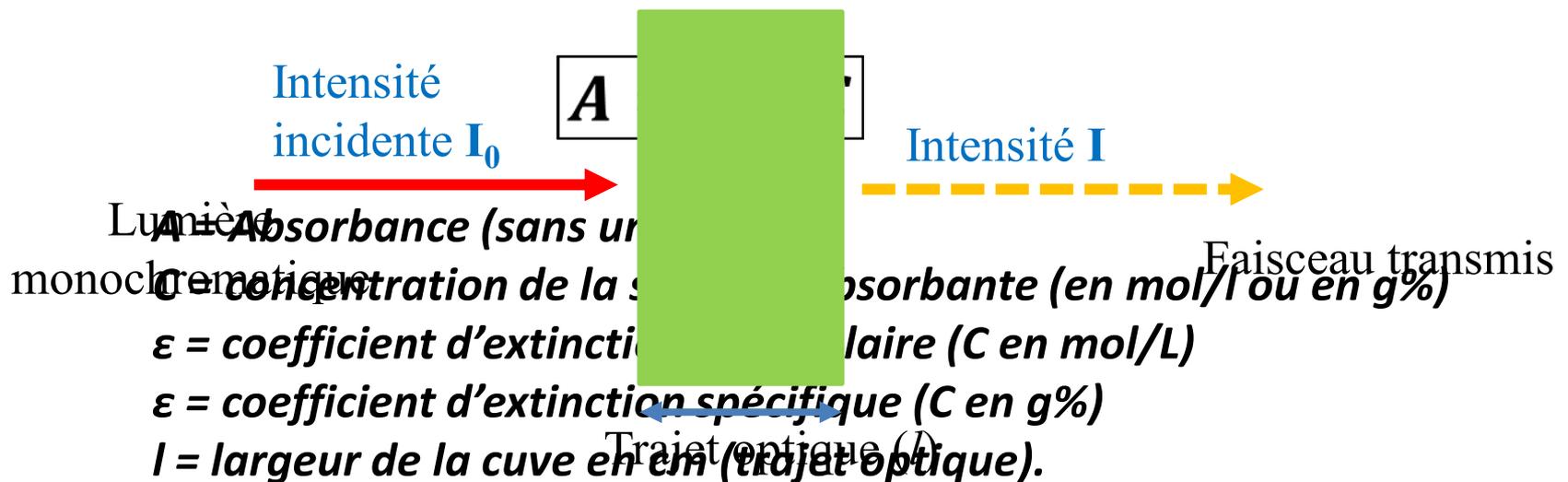
positions	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Alkyle	10	12	18	18
-Cl	15	12		
-Br	25	30		
-OH	35	30		50
-O-Alkyle	35	30	17	31
-O-Acyle	6	6	6	6
-N(R) <sub>2</sub>		95		

# 3. LES APPLICATIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

## Loi de Beer-Lambert

Formule basée sur l'hypothèse que l'intensité  $I_0$  d'une radiation monochromatique a diminué de  $dI$  après avoir traversé une épaisseur  $dx$  d'un matériau (on prend en compte la partie absorbée)

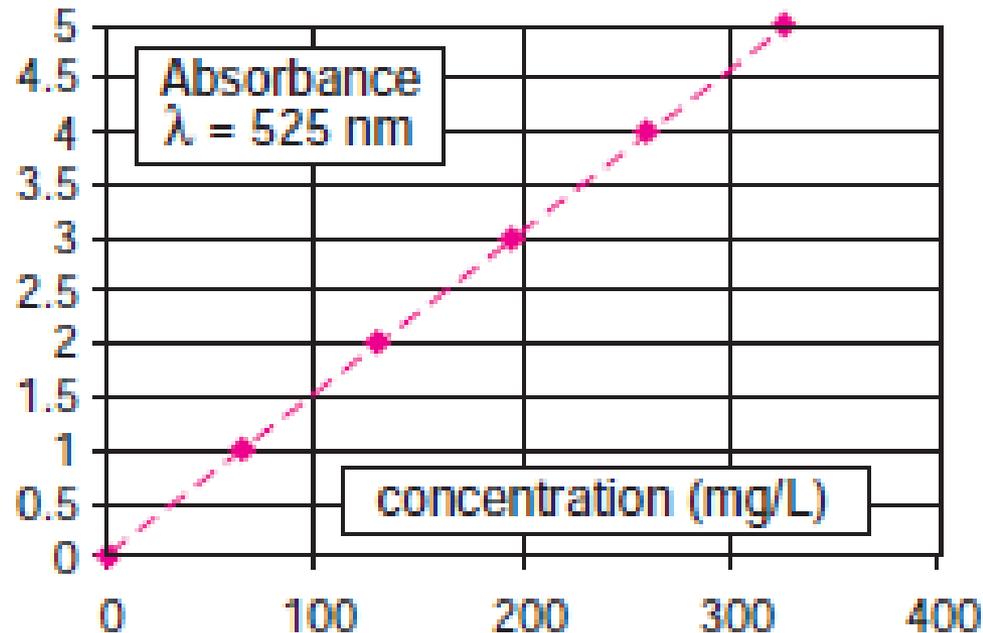
$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{ou} \quad A = \log \frac{100}{T\%}$$



# 3. LES APPLICATIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

## Loi de Beer-Lambert

Cette loi montre que l'absorbance est en fonction de la concentration (croissance linéaire).



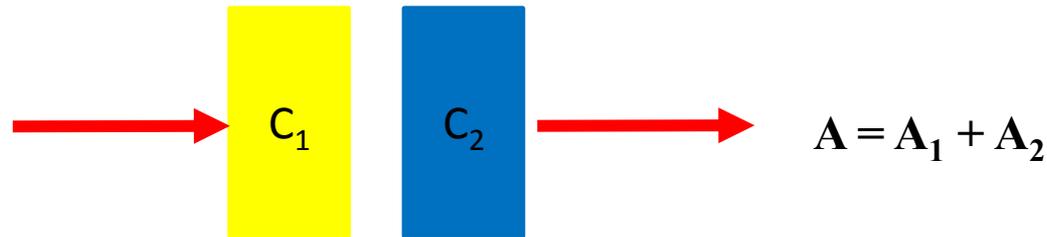
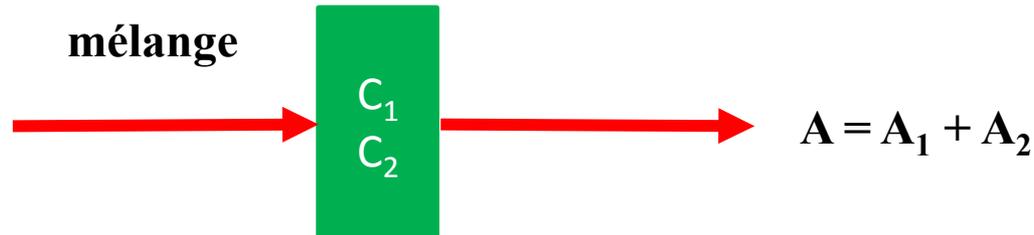
# 3. LES APPLICATIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

## Validité de la loi de Beer Lambert

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique.
- ✓ Les concentrations doivent être faibles.
- ✓ La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.
- ✓ Le soluté ne doit pas donner des transformations photochimiques.
- ✓ Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

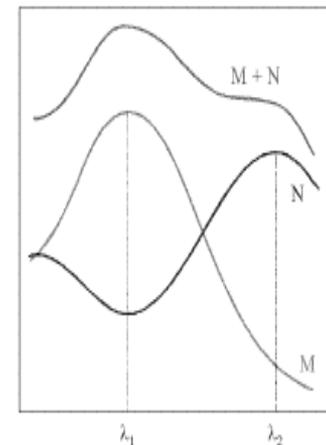
# 3. LES APPLICATIONS EN ANALYSE QUANTITATIVE

## Additivité de la loi de Beer-Lambert



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

Le spectre du mélange correspond à la somme pondérée des spectres de chacun des constituants.





# VII. CONCLUSION

# ANALYSE EN LIGNE



**Spectromètre DOAS**  
Les analyse en ligne,  
notamment l'analyse de gaz

# MINIATURISATION

# COUPLAGES



**Détecteur d'un chromatographe**



**Spectromètre équipés de fibres  
optiques**



**MERCI POUR VOTRE  
ATTENTION**