

SPECTRE UV-VISIBLE ET SPECTRE INFRAROUGE

I. Spectroscopie UV-visible

1. Introduction à la spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude de ses interactions avec des radiations électromagnétiques.

Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant :

- Les électrons formant les liaisons chimiques (spectroscopie UV-visible)
- Les atomes impliqués dans les liaisons (spectroscopie infra-rouge)
- Les noyaux atomiques (spectroscopie de résonance magnétique RMN)

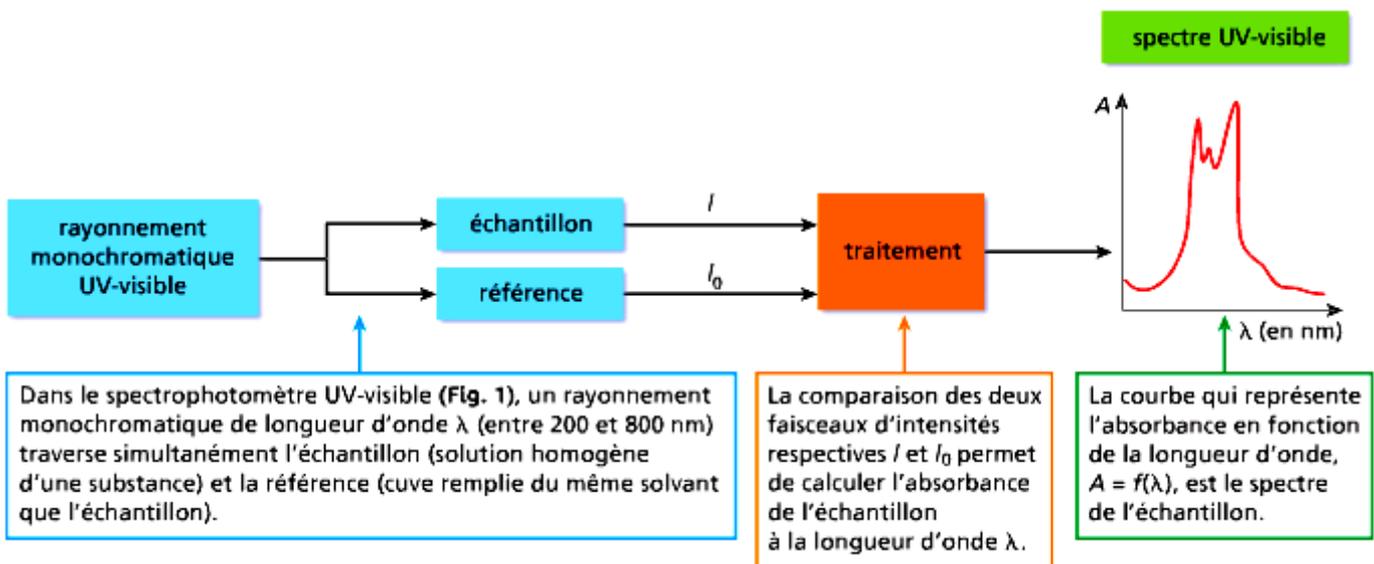
Ces informations permettent de déterminer les types de liaisons chimiques impliquées dans les molécules, les groupes caractéristiques présents et leur environnement chimique

2. Principe

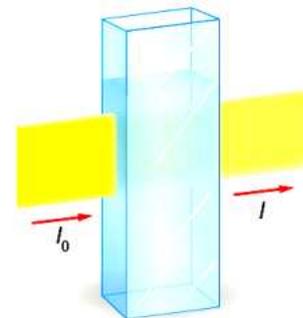
La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption des radiations électromagnétique par les espèces chimiques sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm environ.

Un grand nombre de composé organique et inorganique absorbent les rayonnements électromagnétiques dans cette gamme de longueur d'onde

- Pour obtenir le spectre UV-visible d'une espèce en solution, il suffit de placer un échantillon de cette espèce dans un spectrophotomètre et de l'éclairer par un faisceau incident monochromatique, de longueur d'onde λ .
- Un capteur mesure l'intensité lumineuse du faisceau après traversée de l'échantillon.
- L'ordinateur compare alors cette valeur à l'intensité transmise par un échantillon de référence appelé « blanc »
- L'appareil affiche alors une grandeur qui caractérise l'aptitude de l'espèce à absorber une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. Il peut s'agir de la transmittance ou de l'absorbance.



Soit I_0 l'intensité de la radiation incidente et I l'intensité de la radiation transmise. On néglige l'intensité réfléchi.



La transmittance T est une grandeur sans dimension comprise entre 0 et 1 et qui représente la proportion de

l'intensité lumineuse transmise : $T = \frac{I}{I_0}$

L'absorbance A d'une solution est une grandeur sans dimension, toujours positive, qui caractérise le degré d'absorption d'une radiation lumineuse

monochromatique par une solution colorée. $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$ (log = logarithme décimal)

L'absorption d'énergie dans l'UV-visible correspond à une transition électronique, c'est-à-dire au passage d'un électron de l'espèce chimie étudiée d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau plus élevé

3. Spectre d'absorption

Un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Le spectre UV-visible d'une espèce chimique en solution est composé de bandes assez large et peu nombreuse. Il est caractérisé par sa longueur d'onde au maximum d'absorption λ_{max}

- Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueur d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées
- Lorsqu'elle absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde du visible, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées
- Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre du visible
- **Plus une molécule comporte de double liaisons conjuguées plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde.** (le spectre se déplace vers le rouge)

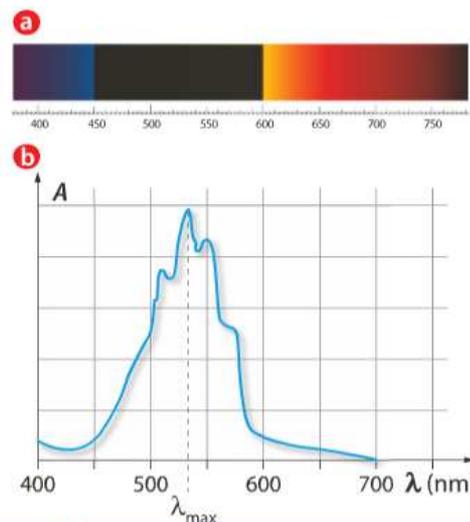


Fig. 4 a) Spectre de la lumière blanche après traversée d'une solution de permanganate de potassium. b) Spectre d'absorption de cette solution.

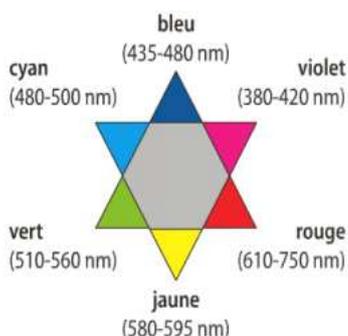
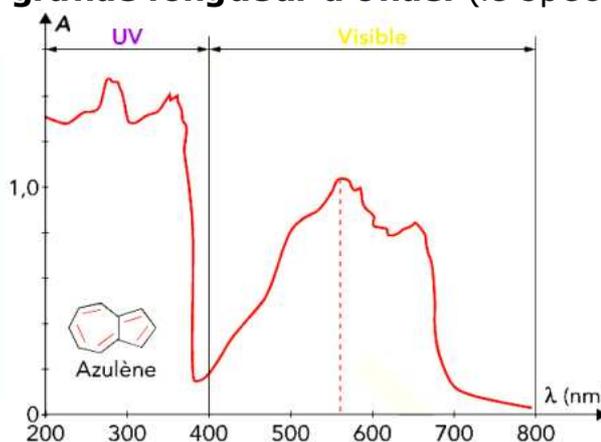
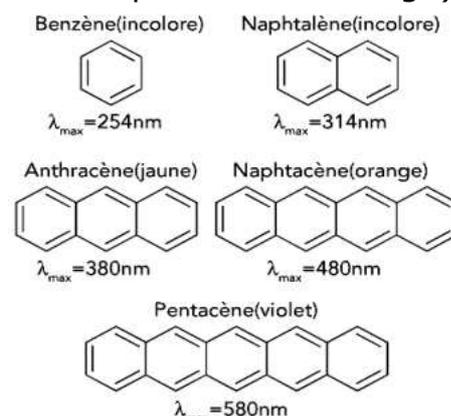


Fig. 5 Dans l'étoile chromatique, la radiation absorbée et la couleur complémentaire sont diamétralement opposées.



Doc. 1 L'azulène absorbe dans l'UV et dans le visible; il est bleu-violacé.



Doc. 3 Formules, longueurs d'onde des maxima d'absorption et couleurs de dérivés du benzène.

4. Groupes chromophores et absorption caractéristique

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

Chromophore	Famille	λ_{\max} (nm)
C=C	alcène	170
-NH ₂	amine	195
-HC=O	aldéhyde	180
C=O	cétone	200
COOH	acide carboxylique	210

II. Spectroscopie infrarouge

1. Principe

Découvert en 1800, les rayonnements infrarouges ont été mis à profit par les chimistes à partir du début du XX^{ème} siècle pour étudier les propriétés de la matière

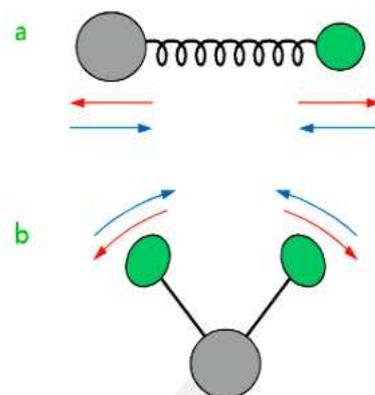
La spectroscopie infrarouge est l'étude de l'absorption des espèces organique pour des rayonnements de longueur d'onde comprises entre 800 et 1000 nm

Les rayonnements IR sont moins énergétiques que les rayonnements UV. En présence de rayonnement IR, certaines liaisons chimiques absorbent de l'énergie et se mettent à vibrer si elles sont soumises à des radiations correspondant à des plages de nombre d'onde caractéristique de la liaison

Lorsque la longueur de la liaison se met à osciller autour de sa valeur moyenne, on parle de **vibration d'élongation** de la liaison

Lorsque l'angle défini entre deux liaisons se met à osciller autour de sa valeur moyenne on parle de **vibration de déformation**.

Le rayonnement infrarouge interagit avec les liaisons covalentes des molécules, c'est pour cette raison que la spectroscopie infrarouge permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques des molécules. Plus une liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption d'élongation s est élevé



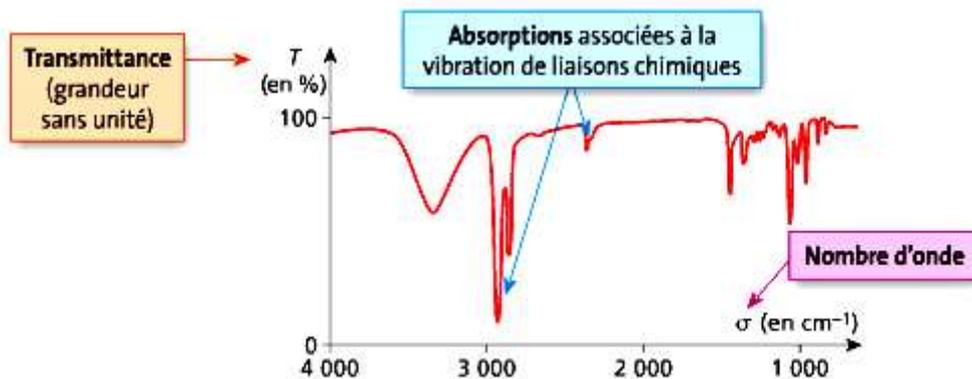
Doc. 10 Deux types de vibration : élongation longitudinale (a) ou déformation angulaire (b).

2. spectre d'absorption

L'appareil dédié à la spectroscopie IR est le spectromètre infrarouge :

- Un faisceau infrarouge monochromatique traverse l'échantillon
- La mesure de l'intensité lumineuse absorbé par l'échantillon en fonction du nombre d'onde permet d'obtenir après analyse et traitement informatique le spectre infrarouge.
- **Pour des raisons historique, la grandeur représentée en ordonnée spectre infrarouge est la transmittance T**
- **L'onde monochromatique incidente est usuellement caractérisé par l'inverse de la longueur d'onde, appelé nombre d'onde et s'exprimant en cm^{-1} $\sigma = \frac{1}{\lambda}$**
- **L'axe des abscisses est gradué selon les valeurs décroissantes de nombre d'onde de 4000 à 500 cm^{-1}**

Le spectre infrarouge d'une espèce est le tracé de la transmittance T (en %) en fonction du nombre d'onde σ (en cm^{-1})



3. Bandes caractéristiques

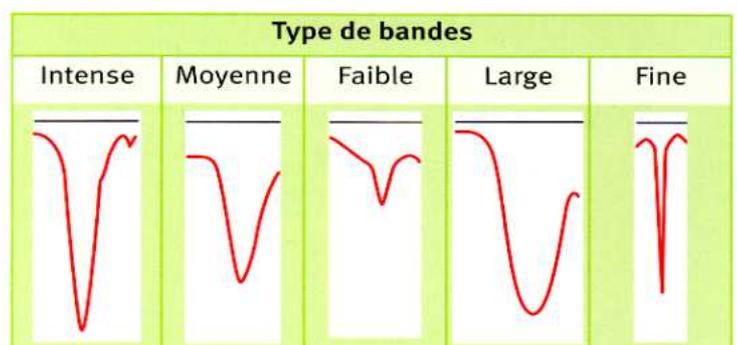
Lorsque la vibration d'une liaison est excitée, la molécule absorbe le rayonnement et la transmittance chute, ce qui génère sur le spectre des bandes d'absorption. L'absorption est d'autant plus importante que la transmittance est faible : les bandes d'absorption sont donc orientés vers le bas.

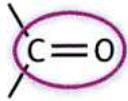
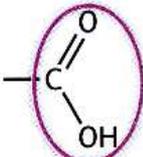
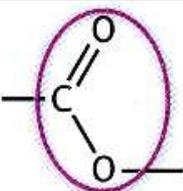
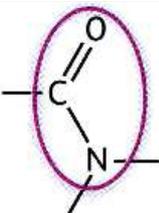
La plage de nombre d'onde où se situe une bande d'absorption renseigne sur la nature de la liaison chimique qui lui a donné naissance. On distingue deux zones principales dans le spectre IR :

- **$4000 > \sigma > 1400 \text{ cm}^{-1}$ environ : cette zone ne contient qu'un nombre limité de bandes correspondant à des types de liaisons particuliers : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C...**

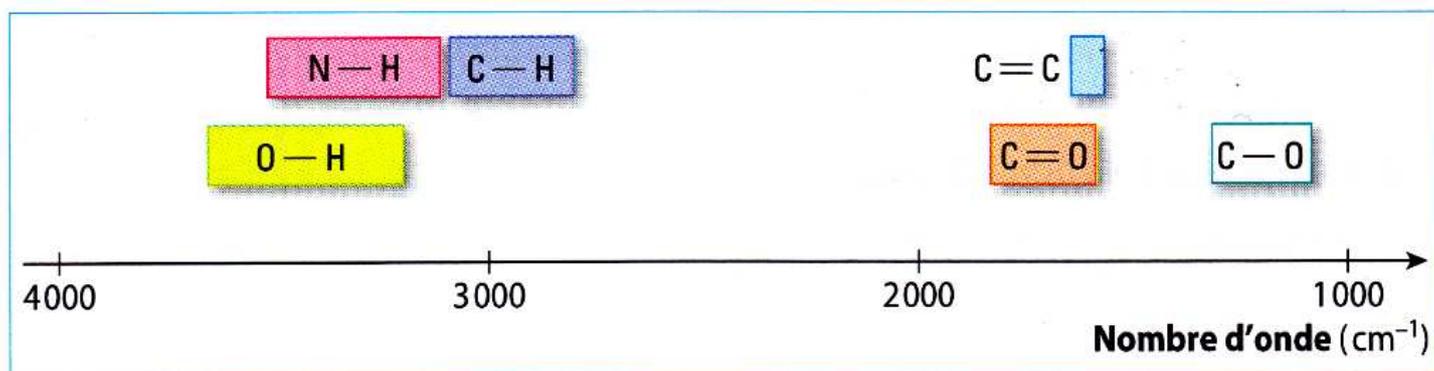
Chaque bande est caractérisée par :

- **sa position** dans le spectre, c'est-à-dire la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance
- **sa largeur** (bande large ou fine)
- **son intensité** (faible, moyenne ou forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance.



FAMILLE	GROUPE	LIAISONS	NOMBRE D'ONDE	LARGEUR	INTENSITE
ALCANE		C-H (élongation) C-H déformation	2850-3000 1370-1470	Variable Variable	Moyenne Moyenne
ALCENE		C=C C-H	1625-1685 3000-380	Fine Variable	Moyenne Moyenne
CETONE	 groupe carbonyle	C=O	1705-1725	Intense	
ALDEHYDE		C-H C=O	2650-2830 1720-1740	Variable fine	Moyenne Intense
ACIDE CARBOXYLIQUE	 groupe carboxyle	O-H C=O C-O	3450-3550 1740-1800 1080-1190	large fine ...	+/-Forte forte ...
ESTER		C=O C-O	1730-1750 1050-1300	fine ...	Intense ...
ALCOOL	 groupe hydroxyle	O-H lié O-H libre	3200-3450 3600-3700	Large Fine	Intense Moyenne
AMINE		C-N N-H	1030-1230 1640-1560	... fine	... Forte
AMIDE		N-H C=O	3300-3500 1620-1700	Fine Fine	Forte Forte

▪ **Tableau simplifié :**



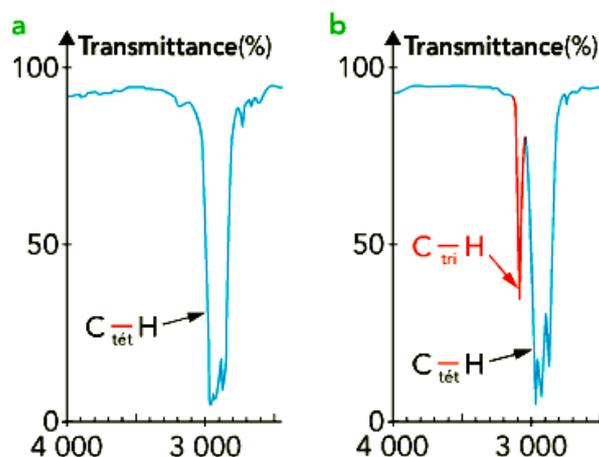
17 Plages de nombres d'ondes associés aux vibrations de différentes liaisons en IR.

▪ Remarque :

Pour la liaison C-H le nombre d'onde, voisin de 3000cm^{-1} dépend de la nature du carbone : il est plus faible pour un atome de carbone tétragonal (noté $\text{C}_{\text{tét}}$) que pour un atome trigonal (noté C_{tri}) Ceci permet de repérer un groupe alcène de type $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$

Le spectre des alcanes présente aussi une bande d'absorption intense aux alentours de 1460cm^{-1} , elle est liée à la **déformation angulaire des liaisons C-H**

Les liaisons C-H se retrouvant dans de très nombreuses molécules organiques, des bandes d'absorption aux alentours de 3000cm^{-1} et 1460cm^{-1} se retrouvent dans la plupart des spectres infra rouge



Doc. 12 Extrait des spectres infrarouge du pentane (a) et du pent-1-ène (b). La bande fine à 3080cm^{-1} dans le spectre du pent-1-ène est caractéristique de la **liaison C=C-H**.

- **$1400 > \sigma > 500\text{cm}^{-1}$: cette partie du spectre, plus complexe, est propre à un composé donné. Elle est souvent appelée empreinte digitale.**

Il s'agit d'une zone très riche en bande d'absorption pour les molécules organiques possédant plusieurs atomes de carbone. Elle n'est généralement exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.

4. cas particulier de la liaison hydrogène

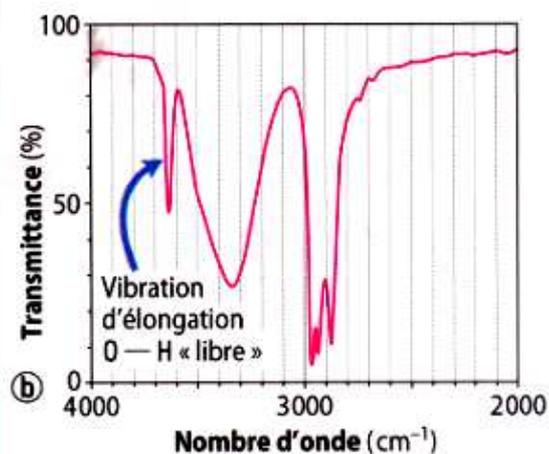
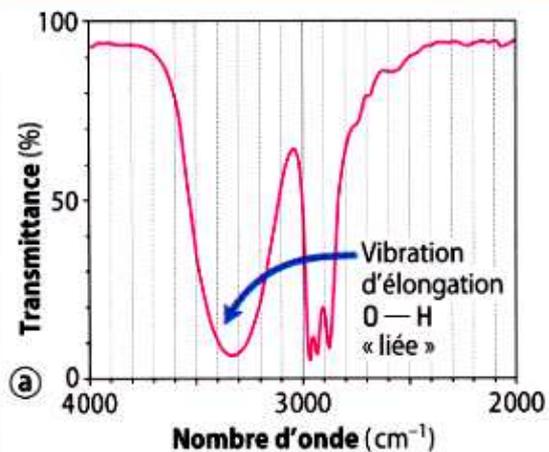
Des liaisons hydrogène sont susceptibles de se former en présence d'un groupe hydroxyle $-\text{OH}$ ou amine $-\text{NH}_2$.

Lorsque des liaisons $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}_2$ sont impliquées dans des liaisons hydrogène, elles sont dites « liée » dans le cas contraire elles sont dites « libre »

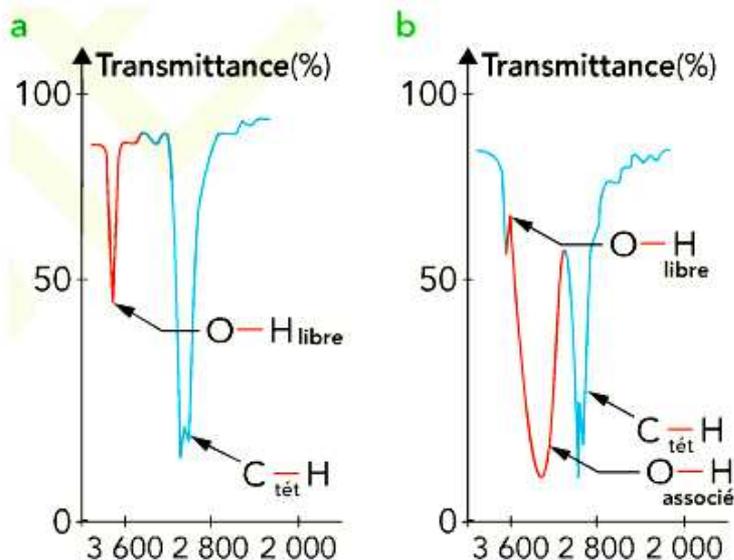
La présence de liaisons liée est caractérisée par une bande très large dans la zone du spectre du groupe concerné.

Lorsque le produit étudié est sous forme gazeuse ou dilué dans certain solvants organique, les groupes hydroxyle ne sont plus liés par des liaisons hydrogène. Il apparaît dans ce cas une bande fine à un nombre d'onde plus important.

La présence de liaisons covalentes impliquées dans des liaisons hydrogènes provoque la diminution de la valeur du nombre d'onde associée à la liaison covalente et l'élargissement de la bande d'absorption.

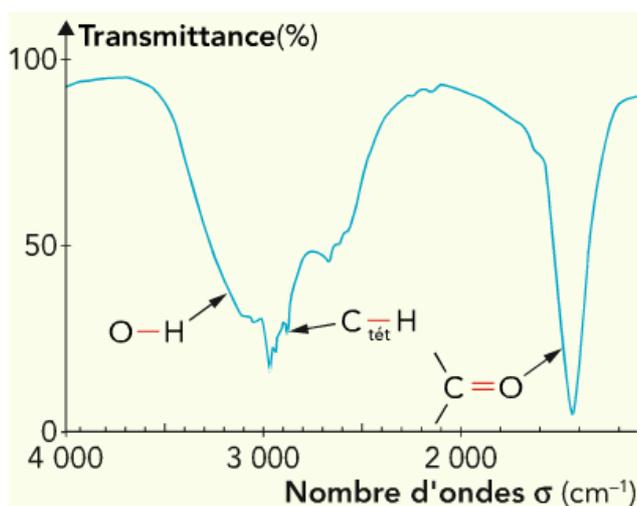


20 a. Spectre infrarouge du propan-1-ol (liquide pur).
b. Spectre infrarouge du propan-1-ol dilué dans le solvant CCl_4 .



Doc. 14 Extrait des spectres de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{H}$: (a) à l'état gazeux ; (b) à l'état liquide.

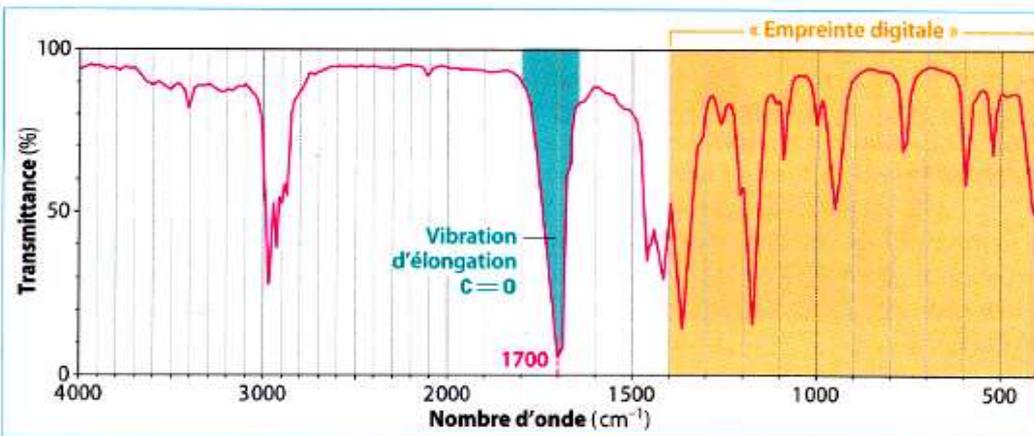
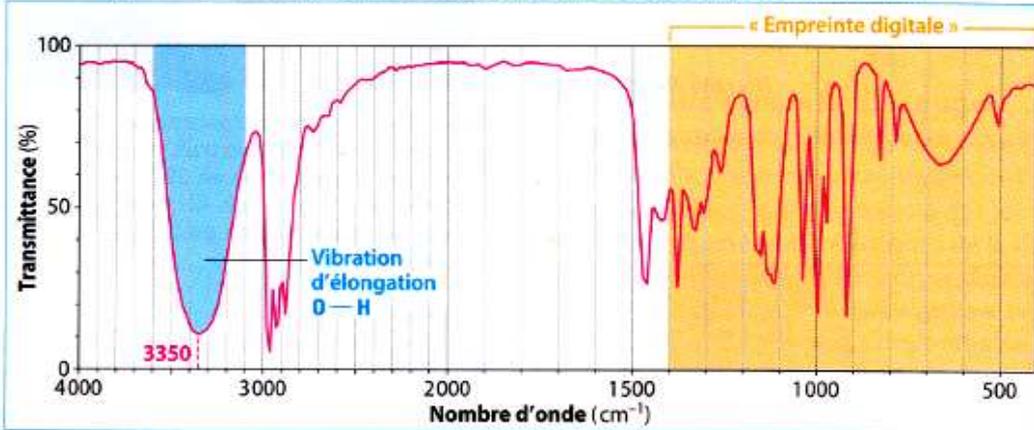
Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O-H dû aux liaisons hydrogène est tellement important que l'on observe un chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O-H et C-H :



Doc. 15 Chevauchement des bandes O-H et $\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$ dans le spectre de l'acide butanoïque en solution concentrée.

5. Exemple de spectre IR

Parmi les spectres ci-dessous, retrouver celui du butan-2-ol et celui de la butan-2-one.

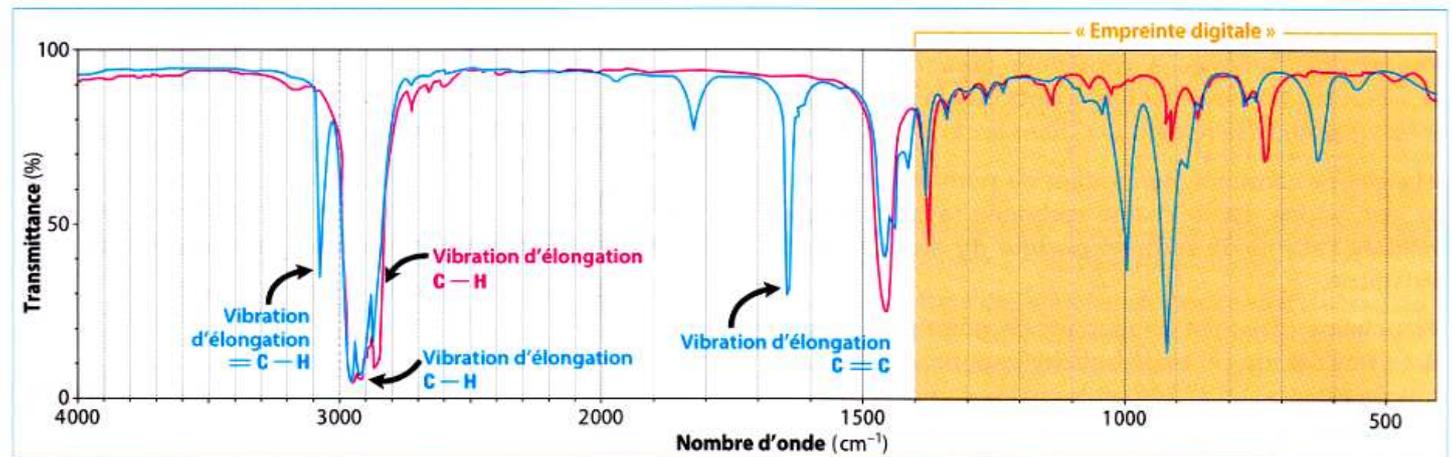


Solution

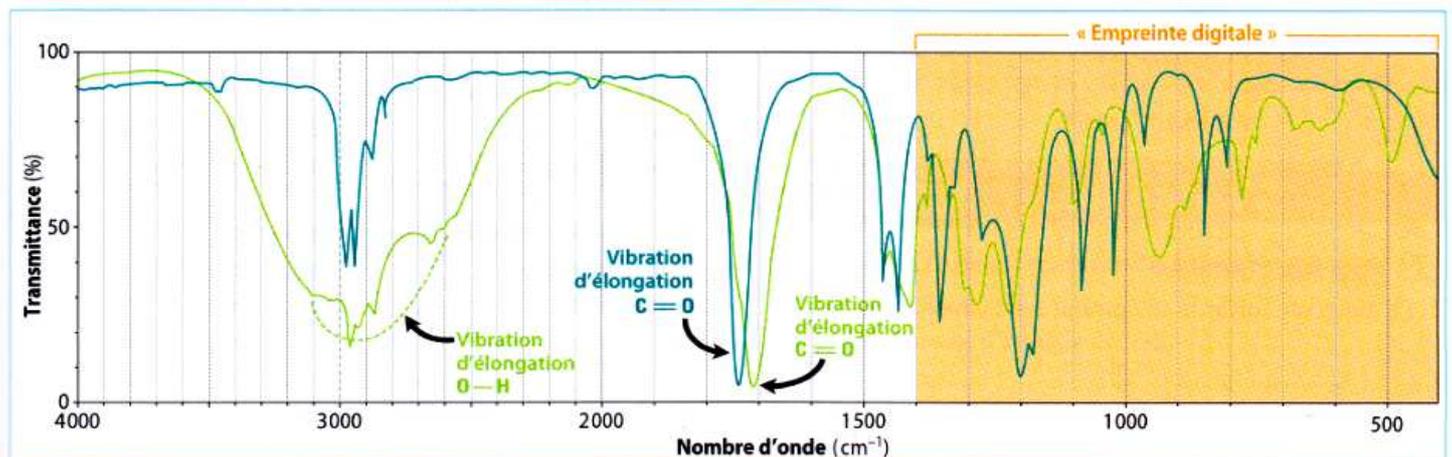
La bande très large et intense, centrée sur 3 350 cm⁻¹ met en évidence la présence d'une liaison O-H.

La bande fine et intense centrée sur 1 700 cm⁻¹ met en évidence la présence d'une liaison C=O.

Le spectre A est donc celui du butan-2-ol : CH₃-CH₂-CHOH-CH₃.
Le spectre B est celui de la butan-2-one : CH₃-CH₂-CO-CH₃.



21 Spectre infrarouge du pentane (magenta) et du pent-1-ène (bleu).



22 Spectre infrarouge de l'acide butanoïque (vert) et du propanoate de méthyle (bleu).