

# **Spectroscopie**

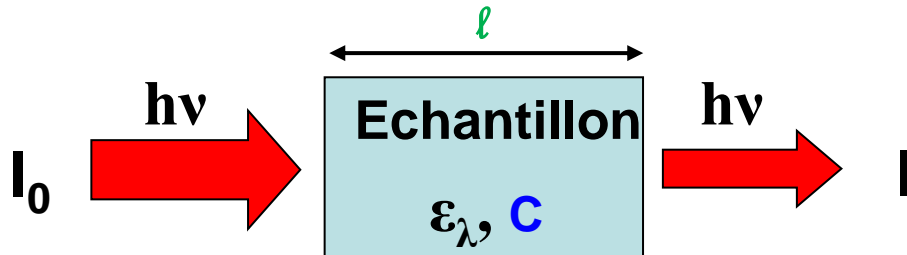
**26-09-2023**

**Cours 4**

# Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

loi de BEER-LAMBERT (appelée parfois Beer-Lambert-Bouguer)

Soit un rayon lumineux traversant une solution absorbante de **concentration C** et de **trajet optique égal à  $\ell$** . Si  **$I_0$  est l'intensité du rayon lumineux** à l'entrée de la solution et **I** son intensité à la sortie, alors :



$\epsilon_\lambda$  coefficient d'absorbance molaire ( $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ),  $\ell$  : Longueur de la cuve (cm),

C : concentration en  $\text{mol.L}^{-1}$

**Absorbance** :  $A = \log (I_0 / I)$  (Densité optique DO)

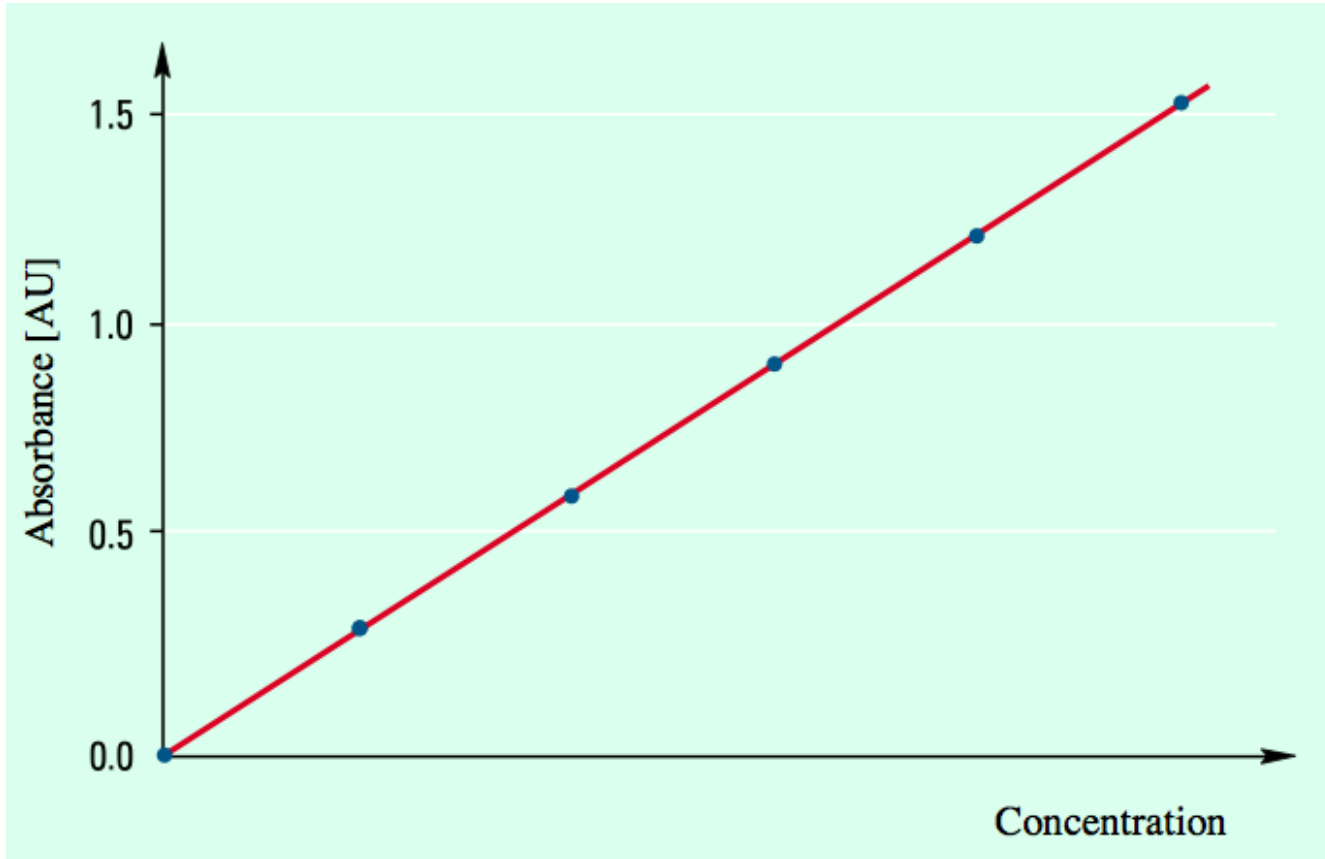
$$A_\lambda = \log (I_0 / I) = \epsilon_\lambda \ell C$$

**Transmittance** :  $T = I / I_0$

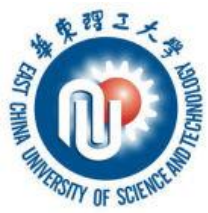
$$A = \log (1 / T) = - \log T$$

# Spectrophotométrie d'absorption UV-VISIBLE

## loi de BEER-LAMBERT



$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C \quad \Rightarrow \quad \text{relation linéaire !}$$



# Exercices portant sur la loi de Beer-Lamber

## Exercice 1

Les concentrations de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$  dans un mélange sont déterminées suite à leur réaction avec l'hexacyanoruthénate (II):  $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$

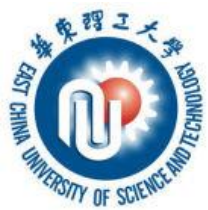
Celui-ci forme un complexe bleu-violet avec  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) et un complexe vert pâle avec  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 396 \text{ nm}$ ). Les absorptivités molaires ( $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) pour les complexes métalliques aux deux longueurs d'onde sont :

analyte	$\epsilon_{550}$	$\epsilon_{396}$
$\text{Fe}^{3+}$	9970	84
$\text{Cu}^{2+}$	34	856

Un échantillon contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Cu}^{2+}$  est analysé dans une cellule d'une longueur de trajet de 1,00 cm, l'absorbance à 550 nm est de 0,183 et l'absorbance à 396 nm est de 0,109.

a) Quelles conditions doivent être satisfaites pour calculer les concentrations molaires de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'échantillon?

b) Calculer les concentrations molaires de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'échantillon



# Exercice 1: Réponse

a) Assumptions :

1) la solution contenant  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  obéit à la loi de Beer-Lambert

$$A_{\lambda} = \log (I_0 / I) = \epsilon_{\lambda} \ell C$$

2)  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  n'interfèrent pas dans la zone spectrale étudiée :

$$A_{\text{mix}, \lambda} = A_{1, \lambda} + A_{2, \lambda}$$

b) calculs :

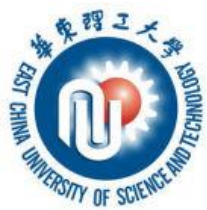
$$A_{\text{mix}, 550} = C_{\text{Fe}^{3+}} \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, 550} + C_{\text{Cu}^{2+}} \epsilon_{\text{Cu}^{2+}, 550} \quad A_{\text{mix}, 396} = C_{\text{Fe}^{3+}} \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, 396} + C_{\text{Cu}^{2+}} \epsilon_{\text{Cu}^{2+}, 396}$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, 550} - A_{\text{mix}, 550}}{\epsilon_{\text{Cu}^{2+}, 550}}$$

$$A_{\text{mix}, 396} = C_{\text{Fe}^{3+}} \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, 396} + \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, 550} - A_{\text{mix}, 550}}{\epsilon_{\text{Cu}^{2+}, 550}} \epsilon_{\text{Cu}^{2+}, 396}$$

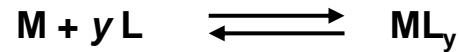
$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$



## Exercise 2

Il est possible de déterminer la stœchiométrie d'une réaction de complexation (voir schéma ci-dessous) entre un métal, M, et un ligand, L, en utilisant la loi de Beer-Lambert.



Dans le cas présent  $Fe^{2+}$  est l'ion métallique, M, et o-phénanthroline est le ligand, L.

Pour déterminer la formule du complexe entre  $Fe^{2+}$  et o-phénanthroline, une série de 11 solutions est préparée dans laquelle la concentration totale (métal plus ligand,  $c_L + c_M$ ) est maintenue constante à  $3,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

L'absorbance de chaque solution est mesurée à une longueur d'onde de 510 nm. Sachant que seul le complexe formé absorbe cette longueur d'onde,

- 1) tracez la courbe d'absorbance en fonction de  $X_L$
- 2) déterminez la formule du complexe en utilisant les données suivantes :

$X_L$  est égal à la concentration de ligand (o-phénanthroline),  $c_L$ , divisée par ( $c_L + c_M$ ).

## Exercise 2

$X_L$	Absorbance
0	0
0.1	0.116
0.2	0.231
0.3	0.347
0.4	0.462
0.5	0.578
0.6	0.693
0.7	0.809
0.8	0.693
0.9	0.347
1	0



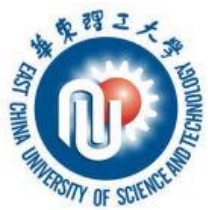
$X_L = 0$

$X_L \nearrow$

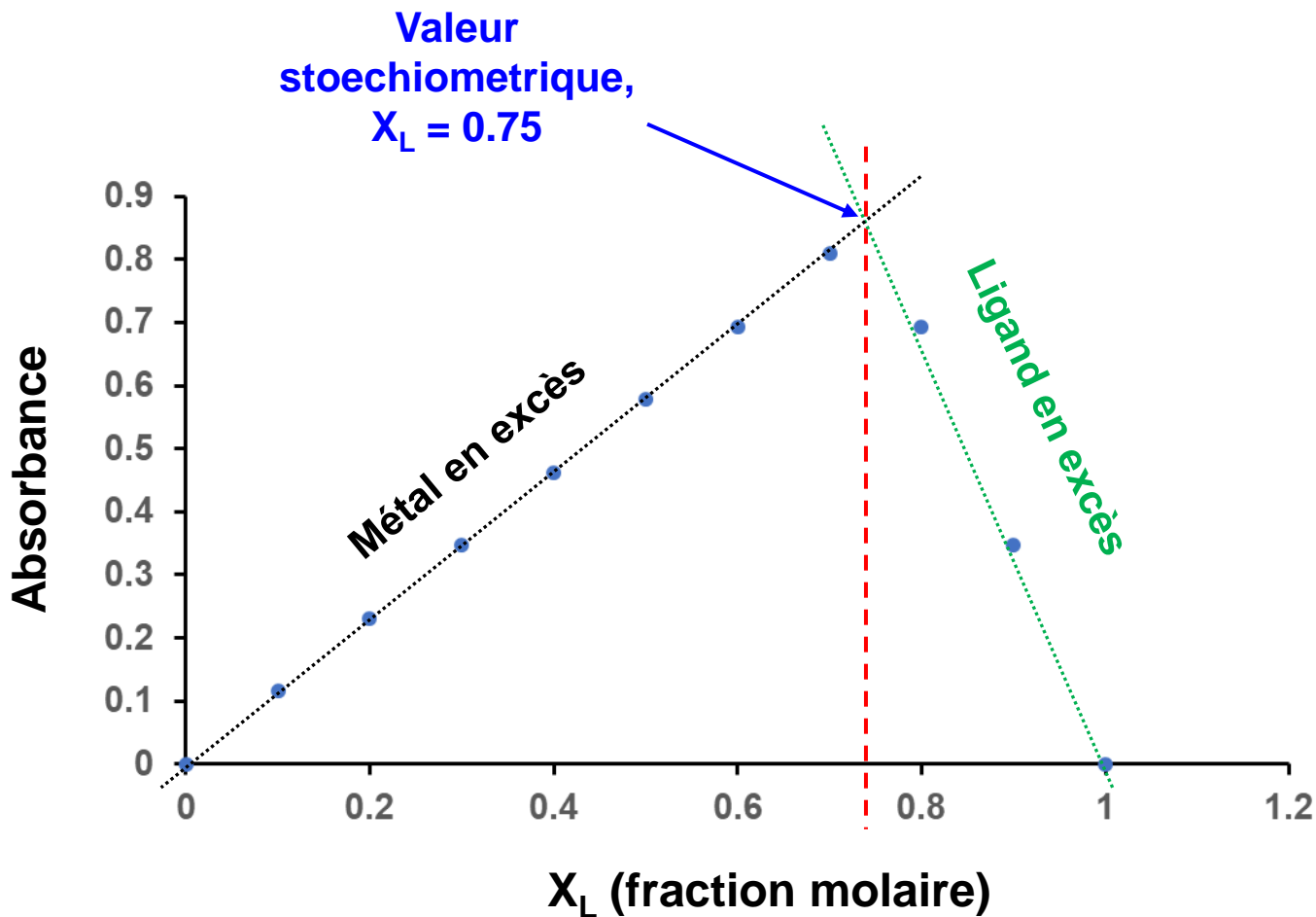
$X_L = 1$







## Exercice 2: Réponse

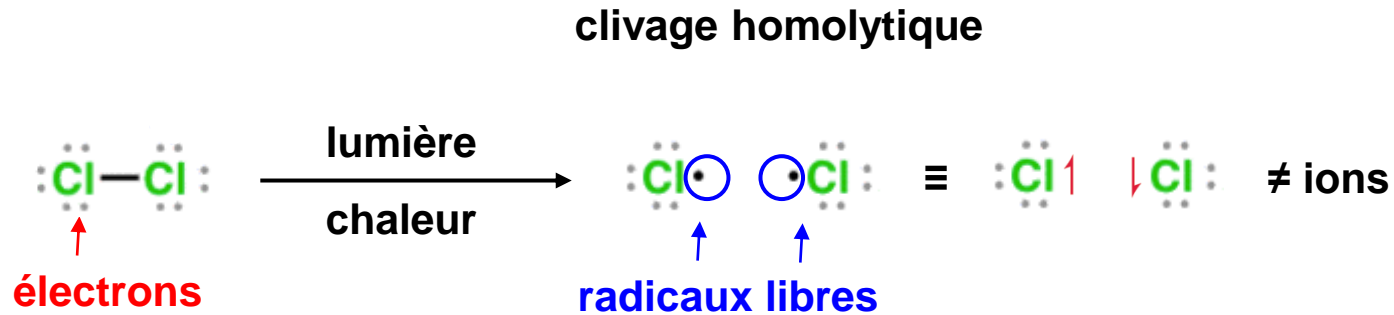
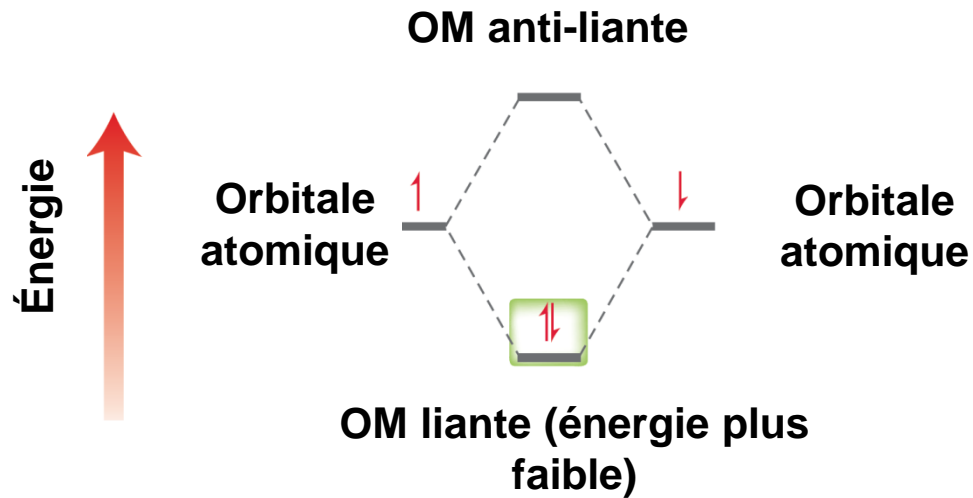


$$y = X_L / (1 - X_L) = 0.75 / (1 - 0.75) = 3$$



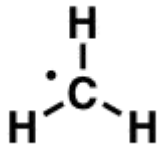
# Application de la loi de Beer-Lamber

## Radicaux libres



# Application de la loi de Beer-Lamber

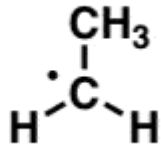
La stabilité des radicaux :



radical méthyl

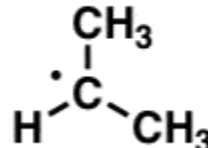
moins stable

<



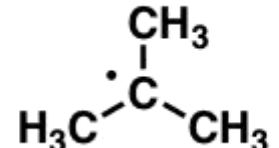
radical primaire

<



radical secondaire

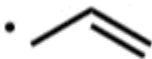
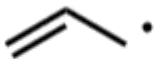
<



radical tertiaire

plus stable

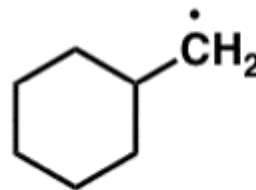
Délocalisations stabilise les radicaux



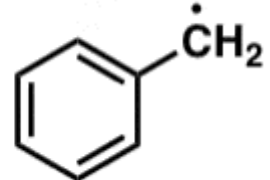
<



plus stable

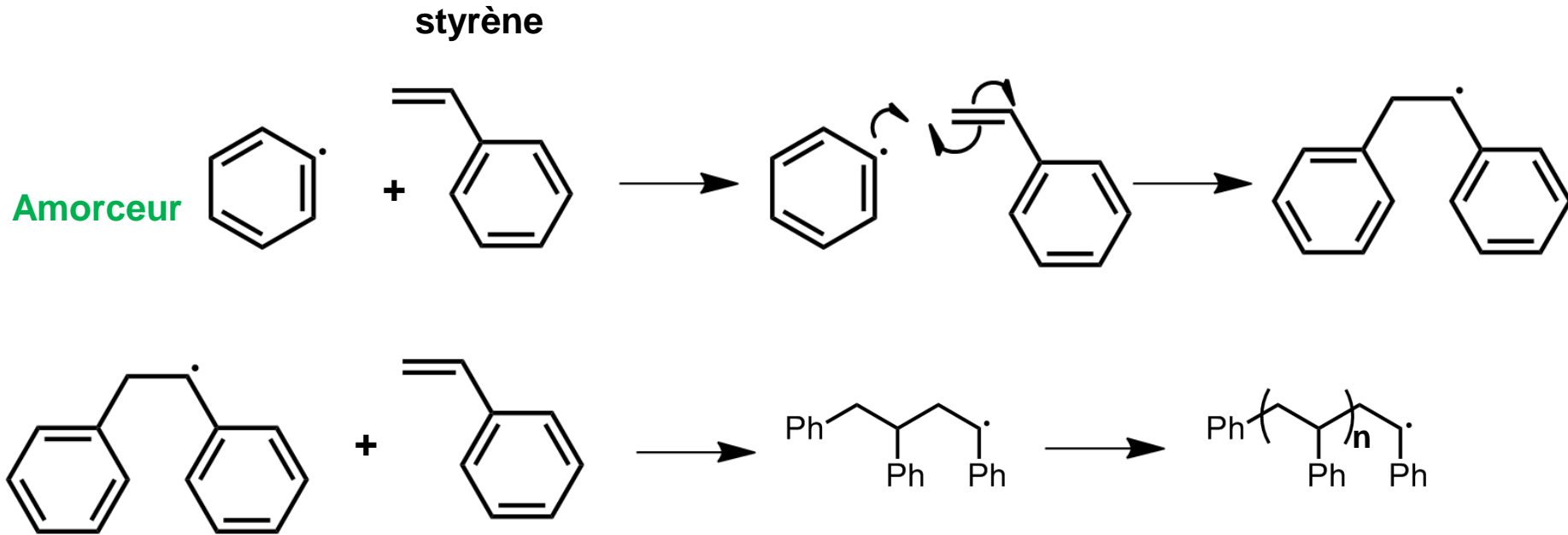


<



## Application de la loi de Beer-Lamber

## Polymérisation radicalaire



**radical trop réactif**



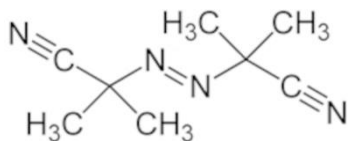
**pas de contrôle de la polymérisation !**

# Application de la loi de Beer-Lamber

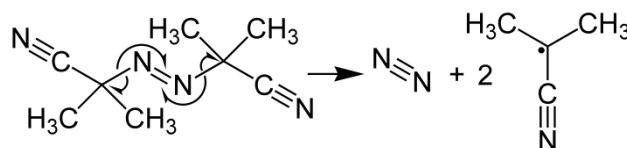
Polymérisation par RAFT (polymérisation radicalaire contrôlée):

Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer

Amorceur (fournisseur de radicaux libres)

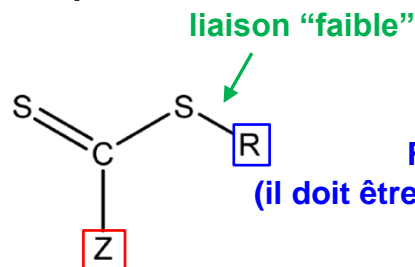


Azobisisobutyronitrile  
(AIBN)



formation de radicaux libres

Chain transfer agent (CTA)



R: group "partant" homolytique  
(il doit être capable de ré-amorcer la polymérisation)

Z: modifie la vitesse de fragmentation et d'addition

# Application de la loi de Beer-Lamber

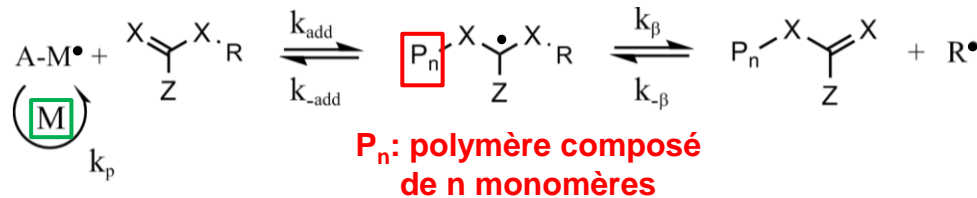
## Polymérisation par RAFT (polymérisation radicalaire contrôlée)

Amorçage



Transfert de chaîne

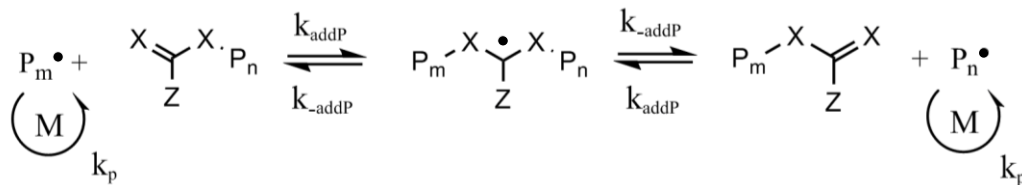
M: monomère



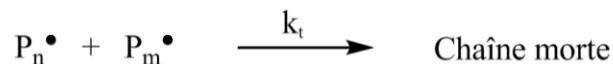
Réamorçage



Equilibre de transfert de chaîne

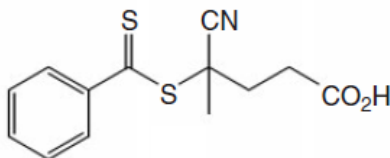


Terminaison irréversible

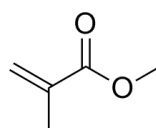


# Application de la loi de Beer-Lambert

**CTA**

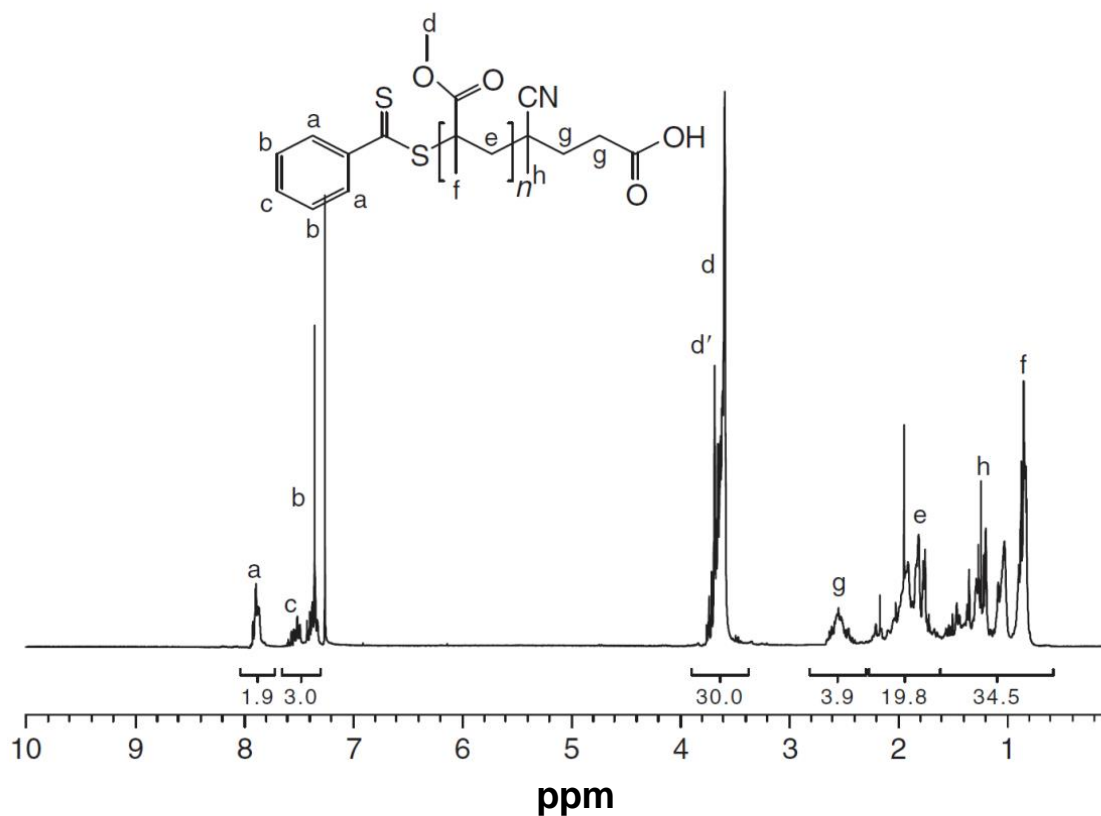
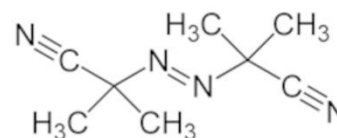


**monomère**



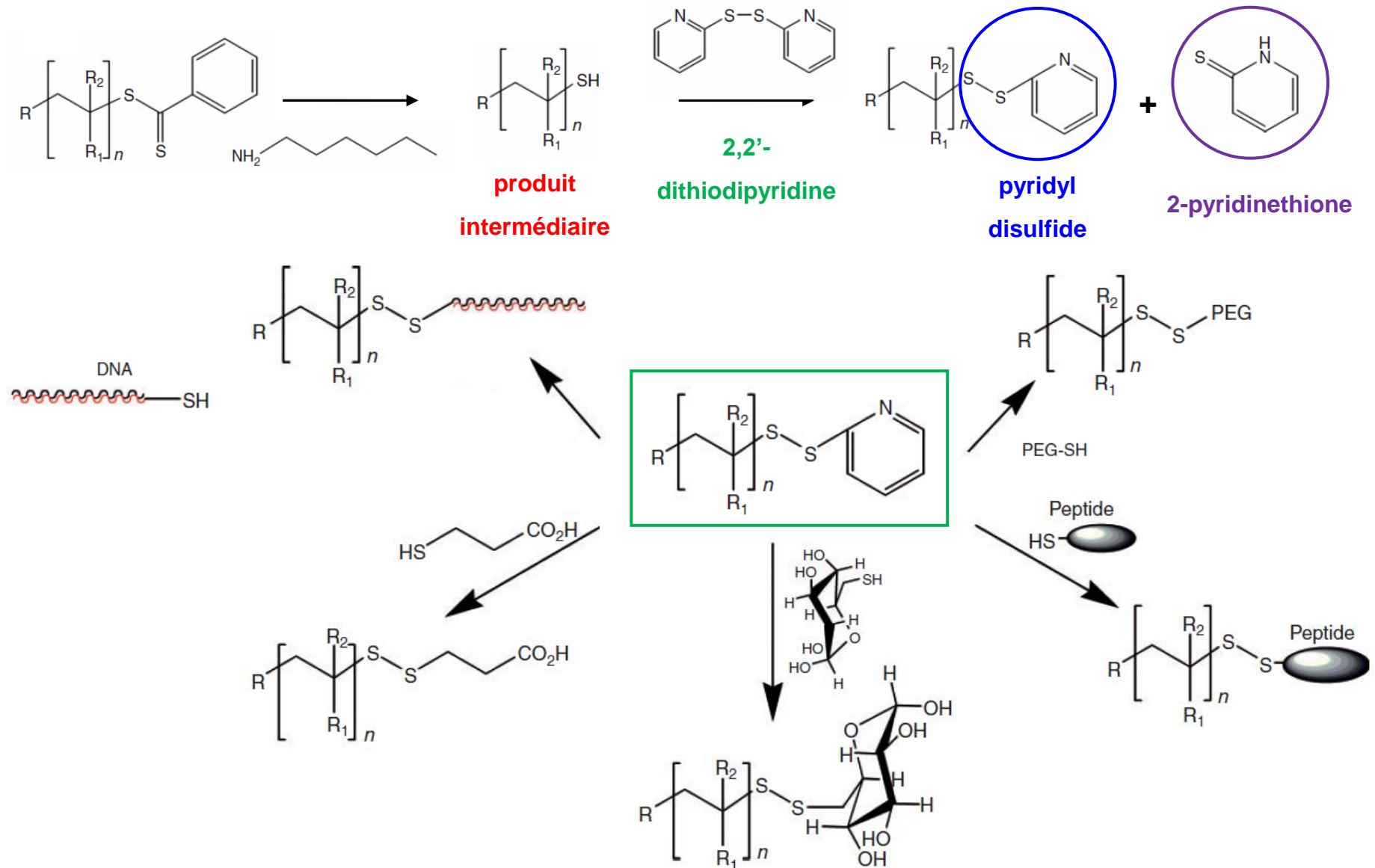
Methyl Methacrylate

**Amorceur**



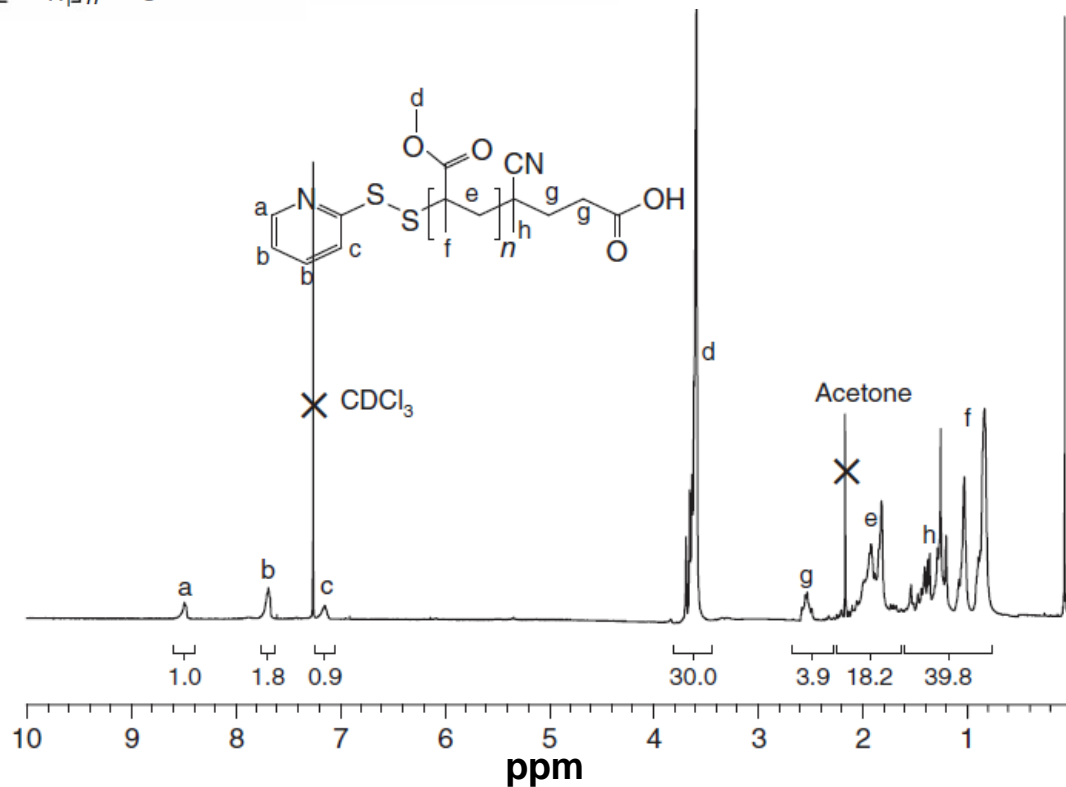
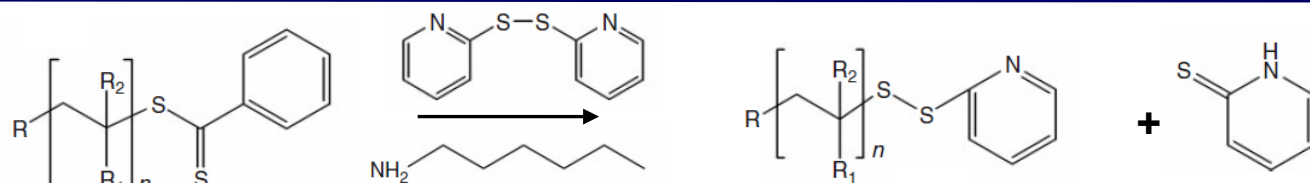
# Application de la loi de Beer-Lamber

## Post-modification par aminolyse

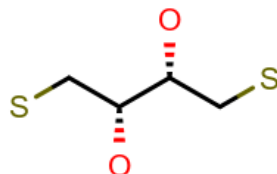




# Application de la loi de Beer-Lambert

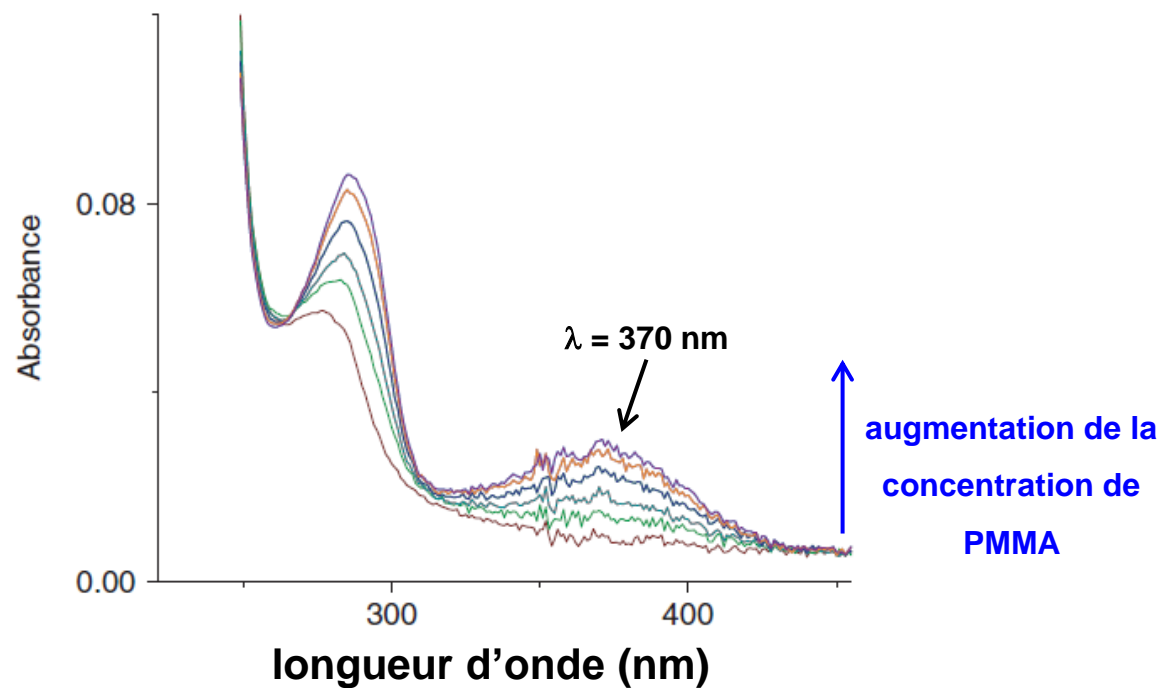
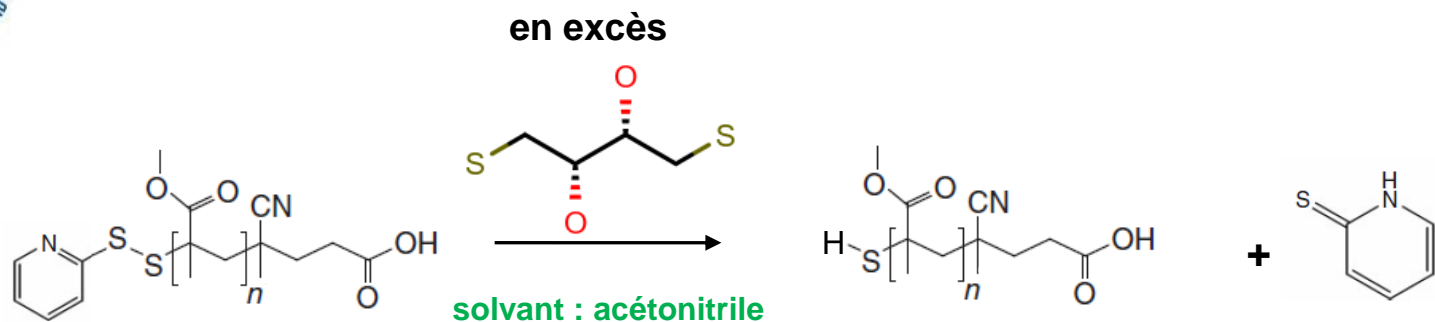


En présence d'un agent de réduction (**DL-dithiothreitol**), le **disulfide** est transformé en **thiol**.



**DL-dithiothreitol (DTT)**

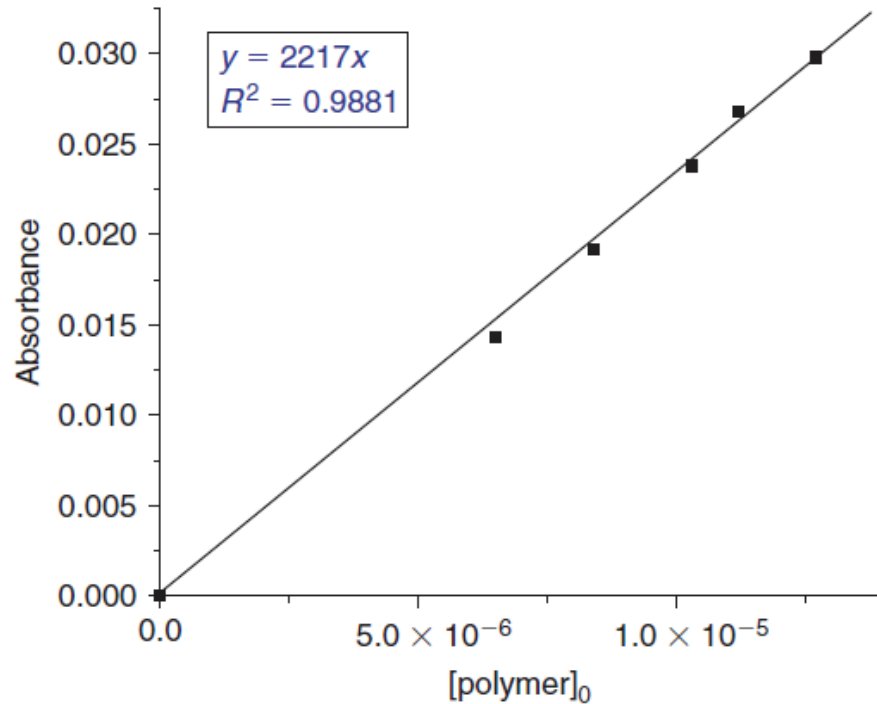
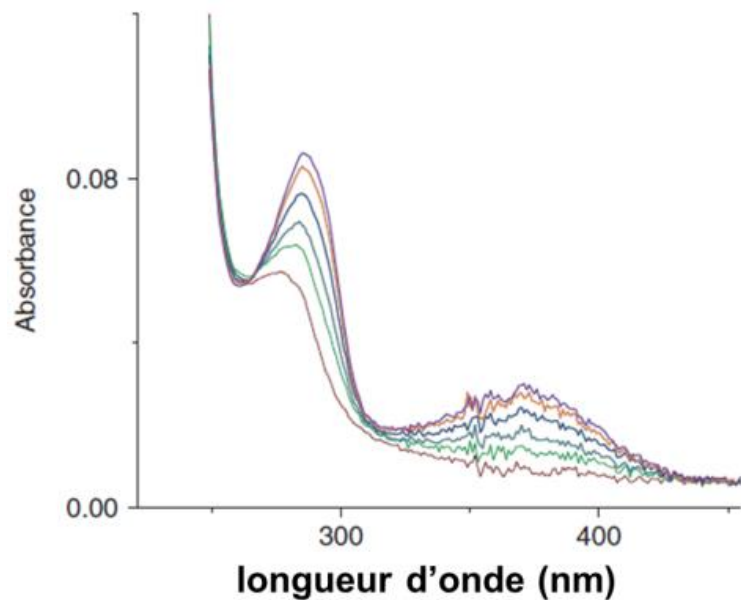
# Application de la loi de Beer-Lambert



## Exercise 3

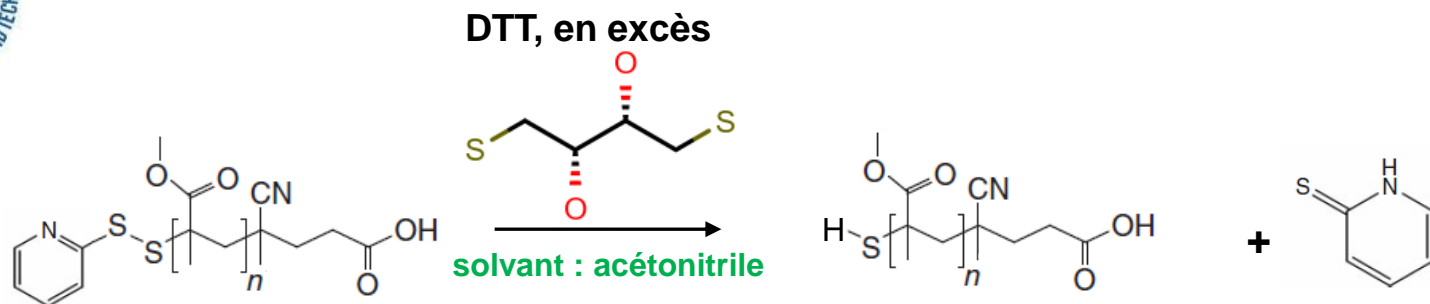
Sachant que dans l'acétonitrile, pour une longueur d'onde  $\lambda = 370$  nm,

$\epsilon_{2\text{-pyridinethione}} = 2450 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . **Que peut-on déduire de la courbe ci-dessous?**



concentration de la solution de polymère (solvant : acétonitrile)

## Exercice 3: Réponse



- 1) Il est important de préciser que les expériences de UV-Visibles sont toujours réalisées dans des cuvette de  $\ell = 1$  cm.
- 2) On considère que la réaction de DTT avec le polymère est quantitative (100%).

Si chaque chaîne polymère possède un groupement pyridyl disulfide (voir réaction ci-dessus), alors  $[\text{polymer}]_0 = [\text{2-pyridinethione}]$  après réaction avec le DTT. Par conséquent la pente de la courbe d'absorbance en fonction de la concentration de polymère devrait être égale à  $y = 2450 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Comme ce n'est pas le cas ( $y = 2217 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), cela signifie qu'il y a un certain pourcentage de chaîne qui ne possèdent pas de groupement pyridyl disulfide.

Le pourcentage de chaînes qui possèdent un groupement pyridyl disulfide est de:  $2217/2450 \times 100 = 90.5\%$