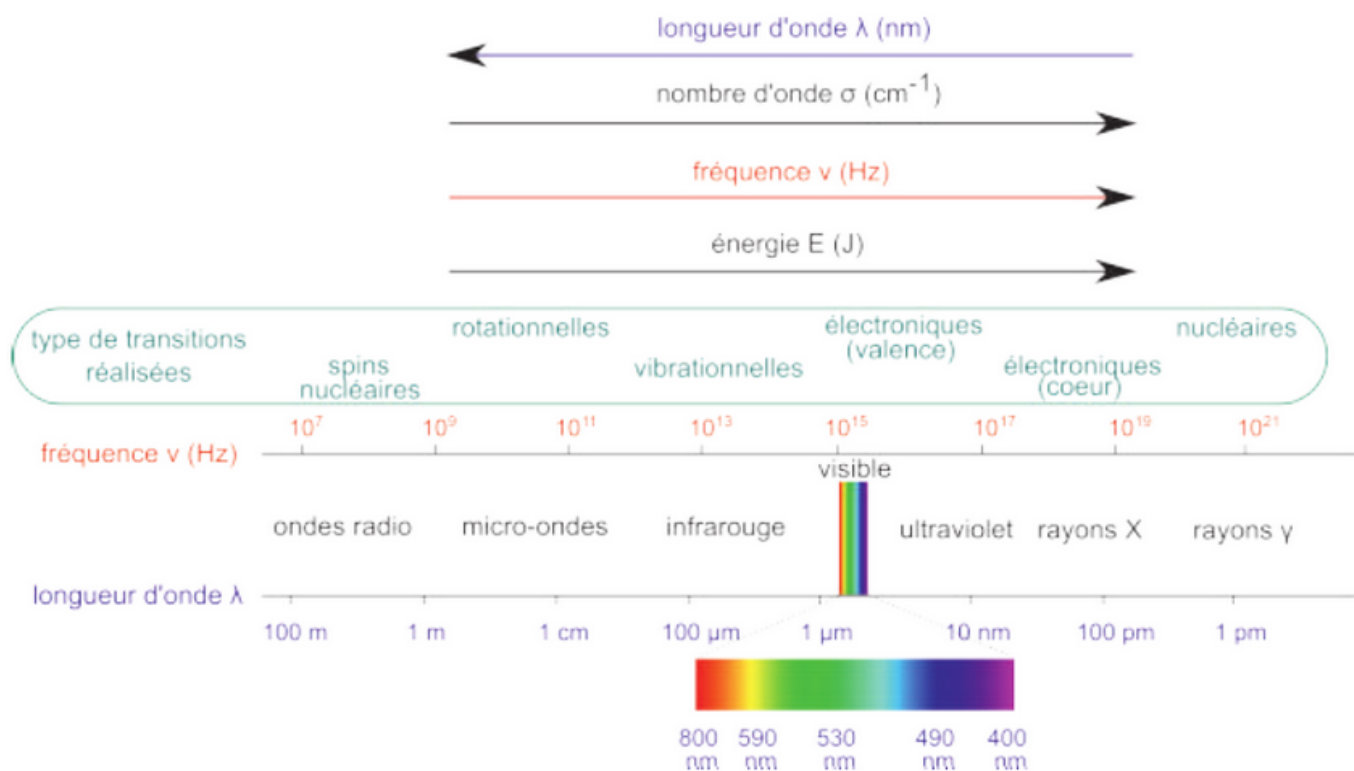


## Chapitre 10 – Spectroscopie UV-visible et Infrarouge

### I. Principes de la spectroscopie

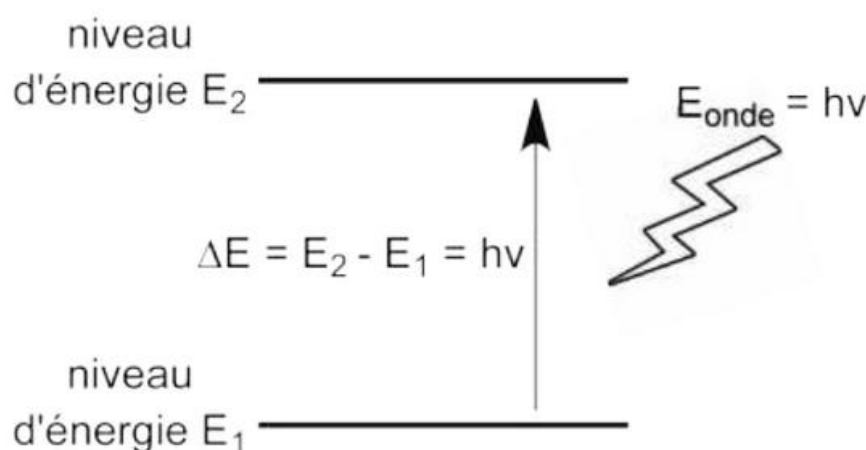
**Définition :** La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre un rayonnement et la matière. Elle permet de déterminer l'identité, la structure et l'environnement d'atomes ou molécules en analysant les rayonnements qu'ils absorbent ou émettent.

#### Rayonnement électromagnétique



Les rayonnements électromagnétiques interagissent de façon différente avec la matière en fonction du domaine d'énergie auquel ils correspondent.

#### Interaction



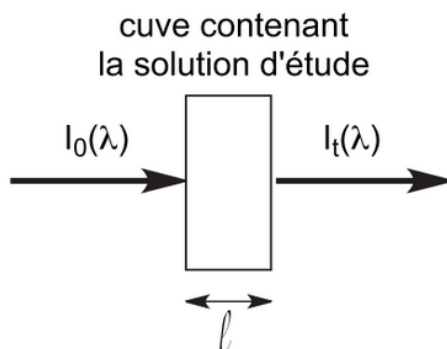
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec  $E$  (Joule) énergie du rayonnement,  $c$  (m.s<sup>-1</sup>) célérité de la lumière,  $h$  constante de Planck ( $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\lambda$  (m) longueur d'onde,  $\nu$  (Hz) fréquence.

## II. Spectroscopie d'absorption UV-visible

### 1. Absorbance

Lors des expériences de spectroscopie, on compare les propriétés du faisceau incident avec celles du faisceau qui a traversé l'échantillon.



On peut ainsi définir :

- La transmittance  $T = I_t/I_0$ , nombre sans dimension compris entre 0 et 1
- L'absorbance  $A = -\log(T) = \log(I_0/I_t)$ , nombre sans dimension.

La loi empirique de **Beer-Lambert** décrit l'absorbance à la longueur d'onde  $\lambda$  :

$$A = \sum_{\text{espèce } i} l \cdot \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i$$

Avec  $l$  la longueur de la cuve (cm),  $c$  la concentration de l'espèce  $i$  étudié ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $\epsilon_i(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $i$  à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

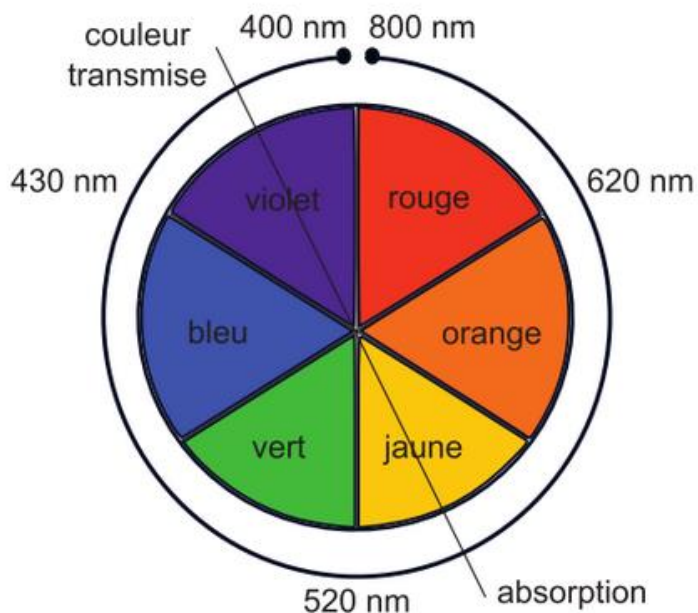
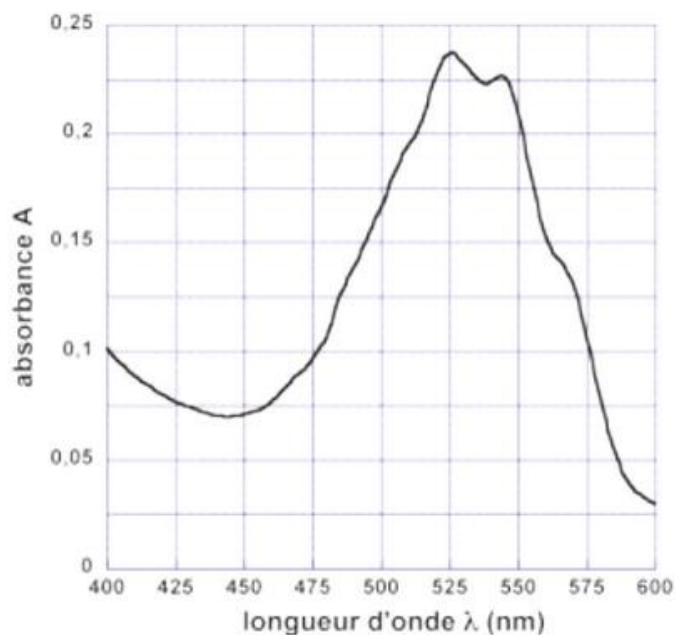
Limite d'utilisation de la loi de Beer-Lambert :  $c \leq 10^{-2}$  (cette valeur est une généralité et pas une limite absolue).

Si la concentration est trop grande, deux problèmes peuvent survenir :

- Les espèces peuvent former des agrégats. L'espèce qui absorbe n'est plus l'espèce initiale mais l'agrégat.
- L'intensité transmise devient trop faible pour le détecteur (ce problème technique est en fait assez rarement limitant).

### 2. Spectres d'absorbance

Spectre d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



Il y a une complémentarité entre la longueur d'onde à laquelle absorbe le composé, et la longueur d'onde à laquelle nous percevons la solution.

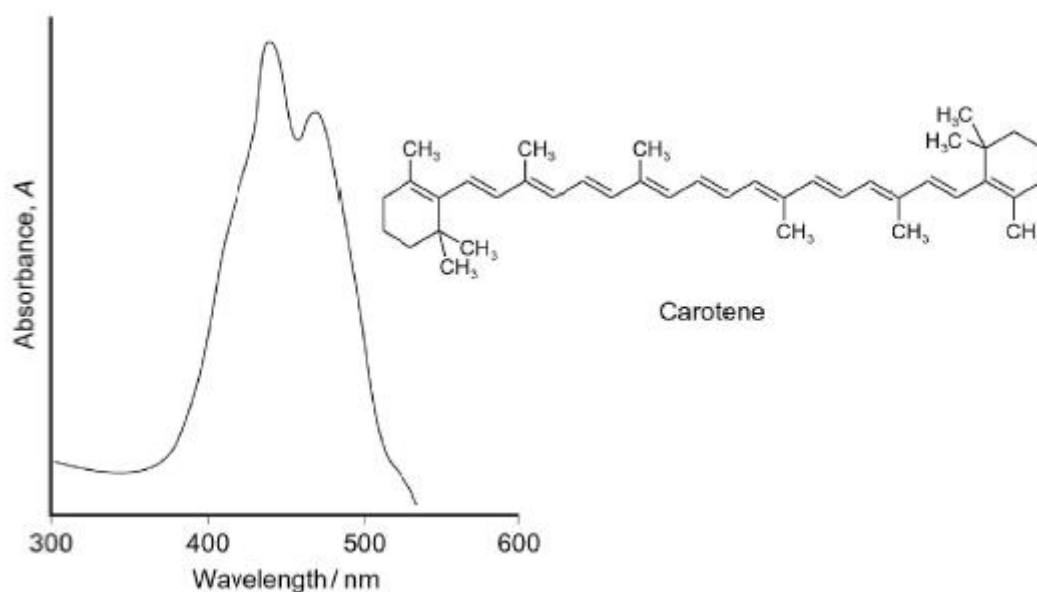
### 3. Influence du milieu

Un spectre d'absorbance peut évoluer selon le milieu.

**Effet bathochrome** : déplacement du maximum d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde.

L'effet inverse s'appelle l'effet hypsochrome.

L'effet bathochrome s'observe lorsque la conjugaison d'une chaîne carbonée est élevée. Par exemple le carotène est une espèce très conjuguée (beaucoup de doubles liaisons C=C à la suite) : il absorbe dans le visible et a une couleur orange.



**Effet de solvant : solvatochromie.**

La polarité du solvant va influencer l'énergie des niveaux électroniques, donc la longueur d'onde d'absorption. En général, le moment dipolaire de l'espèce excitée est supérieur à celui de l'espèce dans l'état fondamental. On a alors un solvatochromisme positif : l'augmentation de la polarité du solvant entraîne un effet bathochrome.

## III. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

### 1. Modèle de la liaison chimique

On considère une molécule AB. La liaison covalente entre A et B est assimilée à un ressort de longueur  $d$  et de constante de raideur  $k$ .



On assimile la liaison à un ressort car il y a des vibrations autour de la longueur d'équilibre. On parle de **vibration d'élongation**. La fréquence  $\nu$  de résonance (ou fréquence propre) du ressort est donnée par la loi de Hooke : on se place dans le modèle de l'oscillateur harmonique et on utilise l'approximation harmonique.

La fréquence  $\nu$  vaut :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

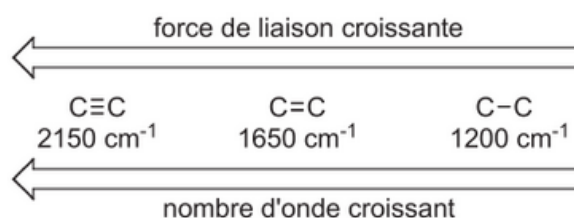
avec  $\nu$  la fréquence de résonance (Hz),  $k$  la constante de raideur (N.m-1),  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  la masse réduite (kg).

En nombre d'onde, la loi de Hooke est :

$$\sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec  $\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

La grandeur  $k$  permet d'estimer l'énergie de la liaison covalente liant A et B. Plus la liaison est forte, plus  $k$  est grand et la fréquence de résonance correspondante augmente. La fréquence de vibration d'une liaison augmente donc avec sa multiplicité.

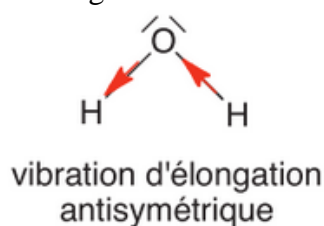
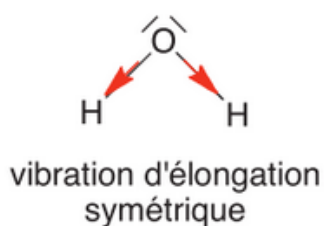


*Force croissante d'une liaison associée à un nombre d'onde (ou à une fréquence) croissant.*

Chaque type de liaison possède donc sa propre fréquence de résonance. C'est une **signature** d'une liaison.

Remarque : pour les molécules polyatomiques, il existe deux types de vibration :

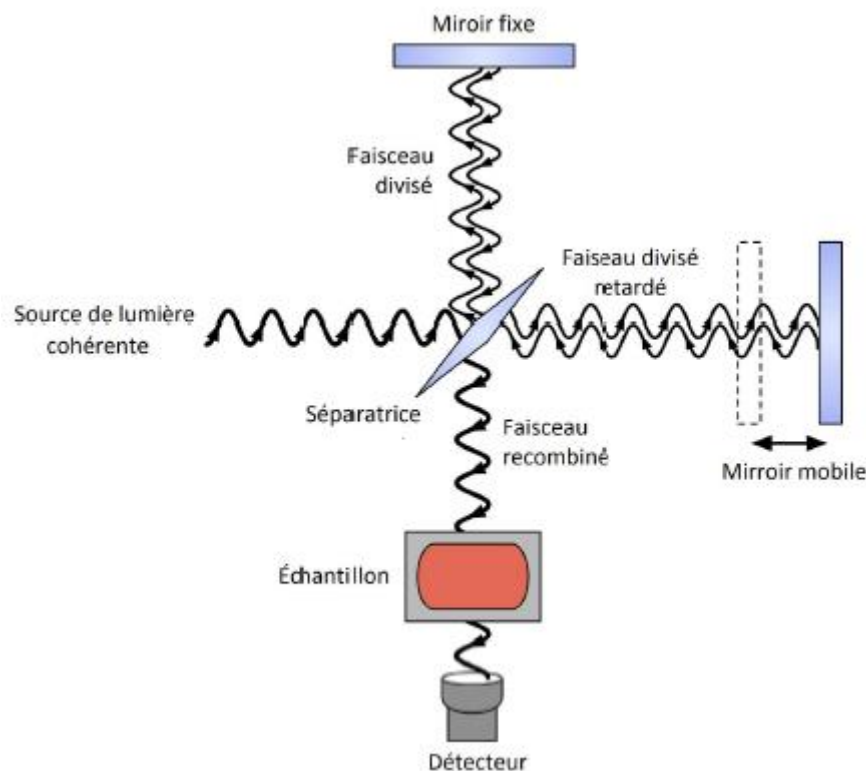
- Les vibrations d'élongations : une liaison s'allonge et se raccourcit
- Les vibrations de déformation : des angles de liaison sont modifiés au cours du mouvement.



## 2. Acquisition

La grande majorité des spectromètres utilisés actuellement sont des spectromètres FTIR (Fourier Transform InfraRed). L'ensemble des longueurs d'onde est analysée en une seule acquisition.

Pour ce faire, un interféromètre de Michelson est utilisé : celui-ci produit un interférogramme, dans lequel sont encodées toutes les longueurs d'onde infrarouge de la source. Le miroir mobile de l'interféromètre bouge au cours de l'acquisition afin d'activer toutes les longueurs d'onde, d'acquérir un grand nombre de signaux et de diminuer ainsi le rapport signal sur bruit.



### 3. Spectres IR

Les photons d'un rayonnement infrarouge ont une énergie correspondante aux vibrations des liaisons. Lorsque la molécule est soumise à un tel rayonnement, certaines fréquences IR sont absorbées et la liaison entre en résonance. L'absorbance IR fournit une information sur les liaisons qui constituent la molécule.

Les spectres IR consistent en la donnée en ordonnée du pourcentage de transmittance  $\%T = 100 \cdot I_t/I_0$  en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$  en abscisse inversée.

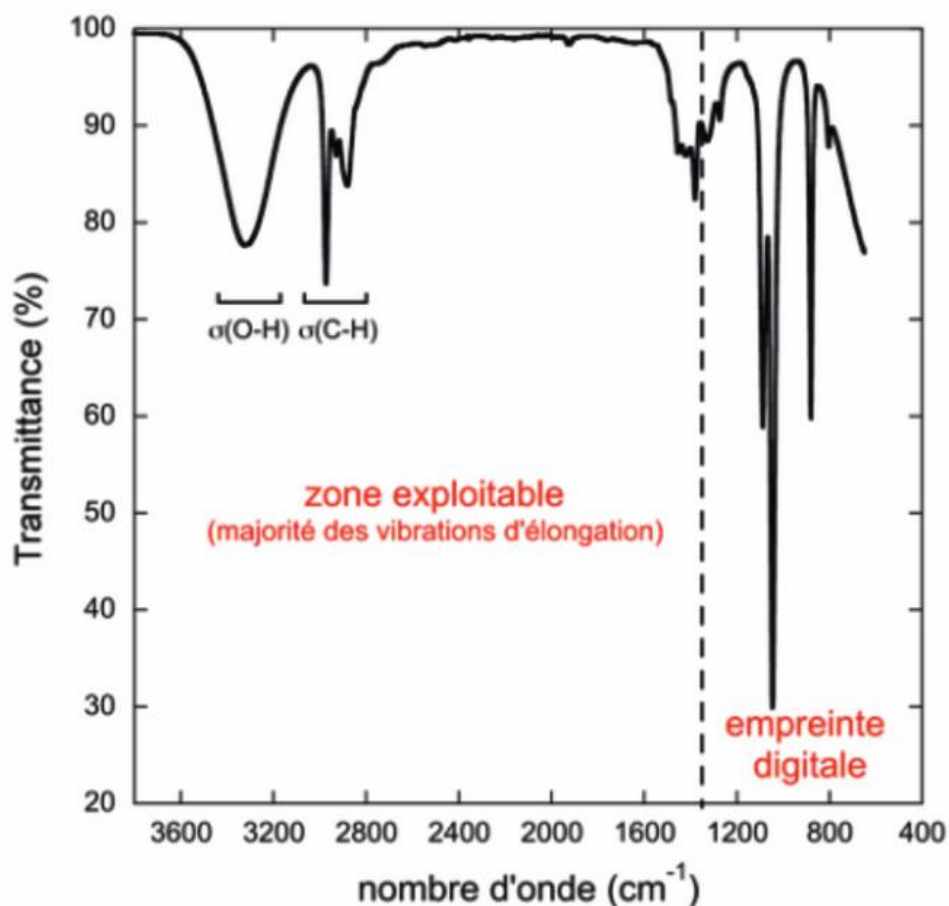
Attention : dans les spectres IR, les grands nombres d'onde sont situés à gauche du spectre et les petits nombres d'onde à droite. On retrouve ainsi la même évolution que pour les spectres UV-visible gradués en longueur d'onde.

#### Une bande est caractérisée par :

- Son nombre d'onde  $\sigma$
- Son intensité relative (F = forte, m = moyenne, f = faible)
- Sa largeur (fine ou large)

Il y a deux domaines à repérer sur un spectre IR :

- La région  $\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$  : c'est l'empreinte digitale. Elle est caractéristique de la molécule. C'est une région complexe et difficilement interprétable, on ne cherche pas à identifier les bandes qui s'y trouve. Cette région sert à contrôler la pureté d'un échantillon.
- La région  $\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$  : s'y trouve les bande caractéristique de certaines liaisons. Il y a notamment les vibrations d'élongation des liaisons multiples ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$  ...) et des liaisons simples avec un atome léger ( $\text{C-H}$ ,  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$  ...).

Spectre de l'éthanol liquide ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

Pour analyser un spectre infrarouge, on utilise des tables.

Il n'est pas nécessaire de connaître toutes les bandes d'élongation, mais certaines sont à retenir :

- Bande entre  $3300$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation O-H
- Bande intense entre  $1600$  et  $1800 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation C=O
- Bande intense vers  $1650 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation C=C

#### 4. Modification des bandes d'absorption IR

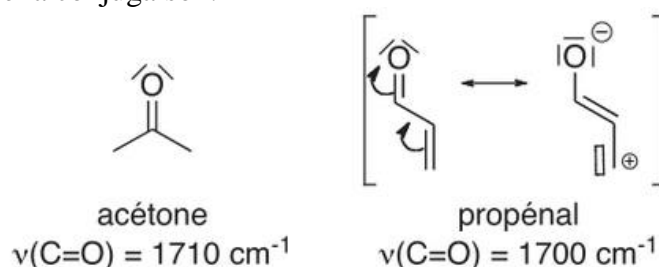
##### Bande O-H

La forme de la bande O-H dépend de l'établissement de liaison hydrogène. En phase gaz, les molécules sont très éloignées : il y a peu de liaisons H, la fonction O-H est dite « libre ». La bande O-H est fine vers  $3600 \text{ cm}^{-1}$ .

En phase condensée (liquide ou solide), des liaisons hydrogènes s'établissent : la fonction O-H est dite « liée ». Une liaison hydrogène affaiblit la liaison O-H, diminuant le nombre d'onde correspondant. Ainsi, on peut observer un décalage (léger) vers les faibles nombre d'onde lorsque une espèce passe d'un solvant qui ne fait pas de liaisons H à un solvant qui en fait. La bande O-H est large, vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (voir spectre de l'éthanol ci-dessus).

##### Influence de la conjugaison

Le nombre d'onde d'une liaison multiple conjuguée est diminué de quelques dizaines de  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à la même liaison non conjuguée. Ce phénomène s'interprète facilement en représentant les formes mésomères, faisant apparaître la conjugaison.





## Table de spectroscopie infrarouge

Groupe ment	Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	<b>3650-3590</b>	élongation	variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	<b>3400-3200</b>	élongation	forte et large
Acides	O-H assoc.	<b>3300-2500</b>	élongation	forte et très large
Amines primaires	N-H	<b>3500</b>	élongation asymétrique	moyenne
		<b>3410</b>	élongation symétrique	moyenne
Amines secondaires	N-H	<b>3500-3310</b>	élongation	moyenne
≡C-H (alcynes)	C-H	<b>≈ 3300</b>	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	<b>3080-3030</b>	élongation	variable
HC=CH <sub>2</sub> (vinyl)	C-H	<b>3095-3075</b>	élongation	moyenne
		<b>3040-3010</b>	élongation	moyenne
=CH <sub>2</sub> (alcènes disubstitués géminés)	C-H	<b>3095-3075</b>	élongation	moyenne
		<b>3040-3010</b>	élongation	moyenne
HC=CH ou C=CH	C-H	<b>3040-3010</b>	élongation	moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	<b>≈ 2960</b>	élongation asymétrique	forte
		<b>≈ 2870</b>	élongation symétrique	forte
-CH <sub>2</sub> - (alcanes)	C-H	<b>≈ 2925</b>	élongation asymétrique	forte
		<b>≈ 2850</b>	élongation symétrique	moyenne à forte
-C-H (aliphatiques)	C-H	<b>2890-2880</b>	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	<b>2900-2800</b>	élongation	faible
		<b>2775-2700</b>	élongation	moyenne
Nitriles	C≡N	<b>2260-2210</b>	élongation	moyenne à forte
Alcynes	C≡C	<b>2140-2100</b>	élongation	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	<b>1740-1720</b>	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	<b>1715-1690</b>	élongation	forte

Cétones aliphatiques	C=O	<b>1725-1705</b>	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	<b>1700-1670</b>	élongation	forte
Acides	C=O	<b>1725-1700</b>	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	<b>1750-1730</b>	élongation	forte
Alcènes	C=C	<b>1675-1645</b>	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	<b>1600 ; 1580</b>	élongation ; 4 bandes	variables
		<b>1500 ; 1450</b>		
Groupement nitro (aliphatique)	C-NO <sub>2</sub>	<b>1570-1550</b>	élongation	intense
		<b>1380-1370</b>	élongation ; 2 bandes	
Groupement nitro (aromatique)	C-NO <sub>2</sub>	<b>1570-1500</b>	élongation	intense
		<b>1370-1300</b>	élongation ; 2 bandes	
Amines aliphatiques	C-N	<b>1220-1020</b>	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	<b>1360-1180</b>	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	<b>1300-1050</b>	élongation ; 2 bandes	fortes
Acides	C-O	<b>1300-1200</b>	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	<b>1200-1125</b>	élongation	variable
Alcools secondaires	C-O	<b>1125-1085</b>	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	<b>1085-1050</b>	élongation	variable
Ethers	C-O	<b>1150-1020</b>	élongation	forte

### Points importants du chapitre

- Définition de la spectroscopie
- Loi de Beer Lambert et ses limites
- Interprétation d'un spectre UV-visible, lien entre longueur d'onde absorbée et couleur observée, effet bathochrome.
- Spectroscopie IR : permet de sonder les vibrations moléculaires.
- Savoir interpréter un spectre à l'aide d'une table : identifier les vibrations d'élongations des liaisons.
- Faire le lien entre force de liaison et nombre d'onde (plus la liaison est forte, plus  $\sigma$  est élevé).
- Connaître les bandes caractéristiques citées dans l'encadré partie III.3.
- Savoir interpréter la modification d'une bande : liaisons O-H (phase gaz ou condensée, solvant protique ou aprotique) ; effet de conjugaison.

### Bibliographie et compléments

**Burrows** Chimie<sup>3</sup> Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.

**Grecias** Compétences Prépa 1ère année Chimie PCSI.

**Schott** Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 09.