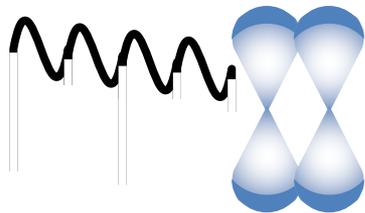


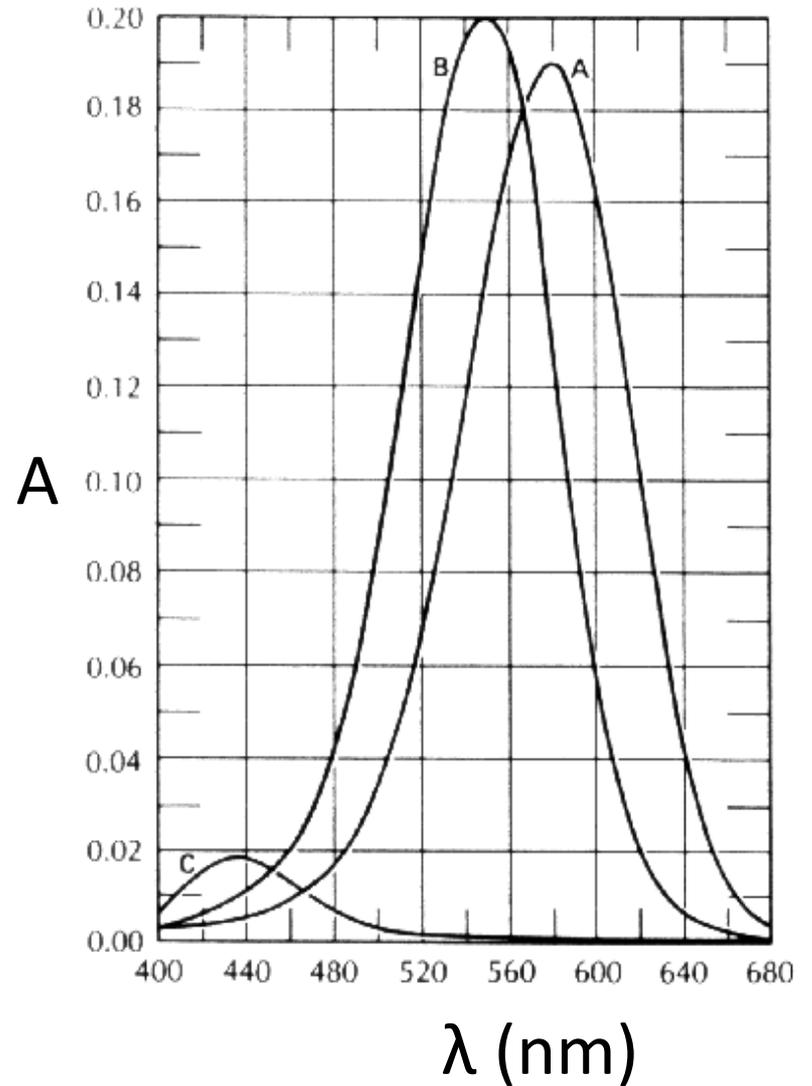
Absorption UV-Visible



OM π



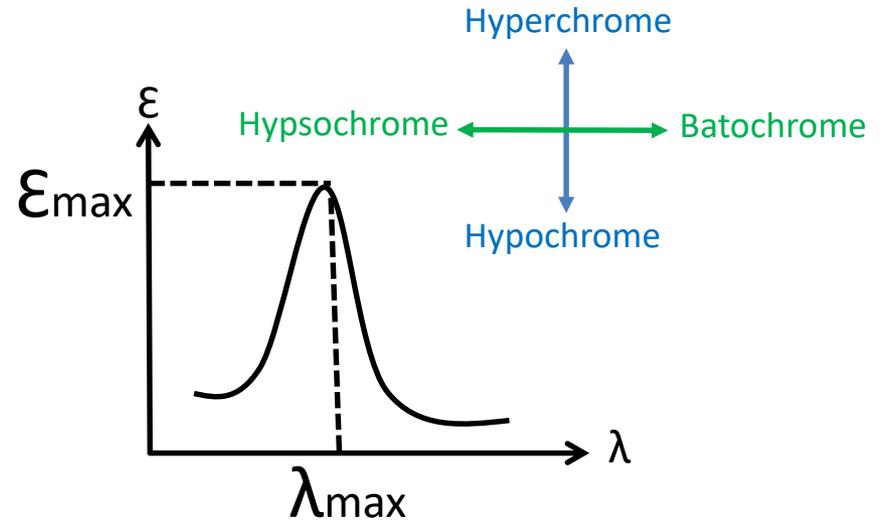
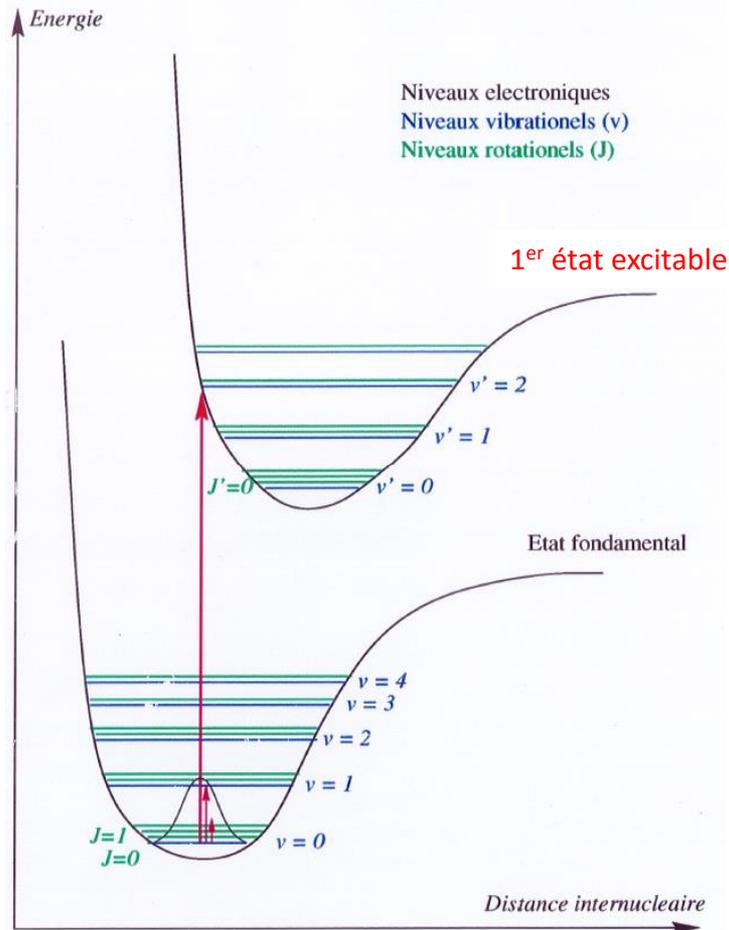
OM π^*



Un **état électronique excité** est obtenu quand un électron est promu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée.

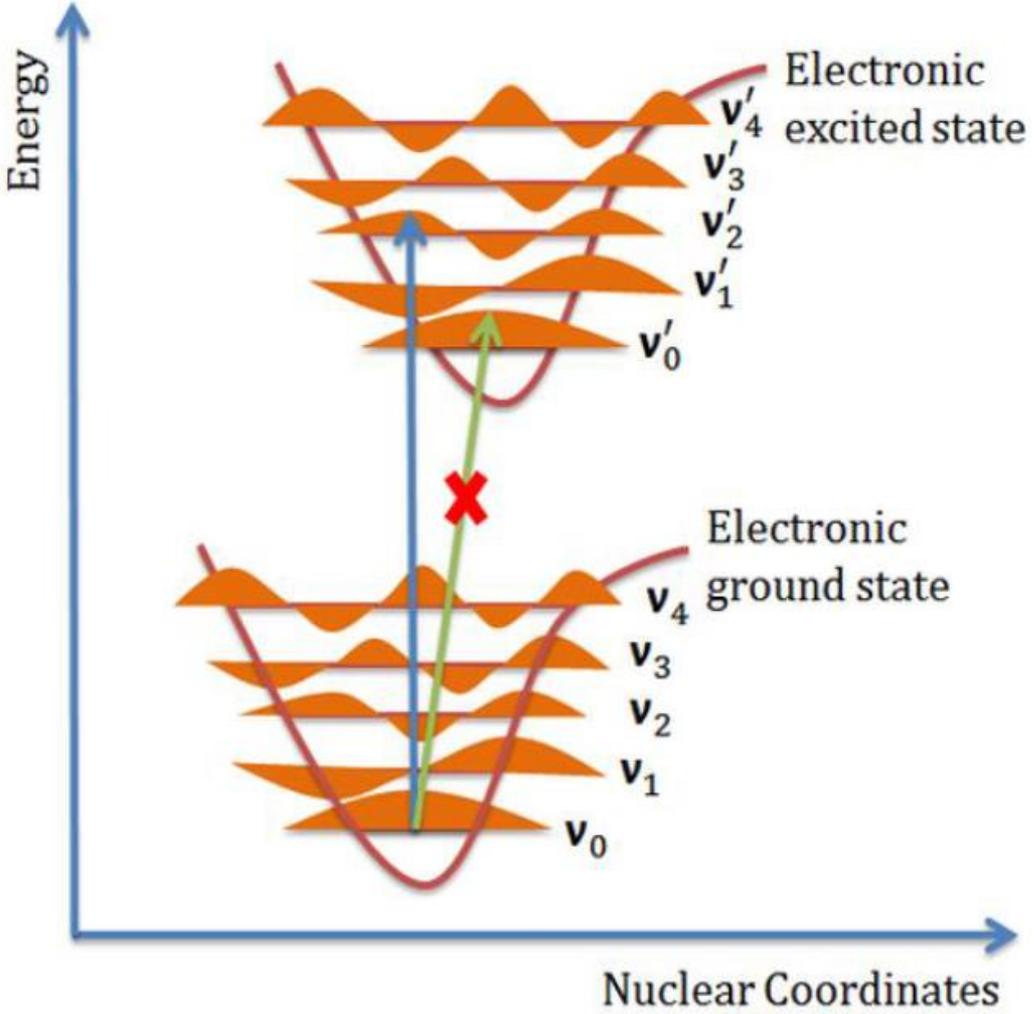
Ces transitions ont des énergies associées qui se situent dans le domaine de l'UV-Visible et sont observées quand certains groupements chimiques sont présents dans la molécule : **les chromophores**.

Un **chromophore** est caractérisé dans un solvant donné par son maximum d'absorption (λ_{max} , ϵ_{max}).



L'intensité des transitions est régit par le **principe de Franck-Condon** : *les électrons sont plus rapides que les noyaux donc les transitions électroniques se font à géométrie moléculaire fixe.*

Principe de Franck-Condon : *la transition électronique se produit à géométrie moléculaire fixe.*

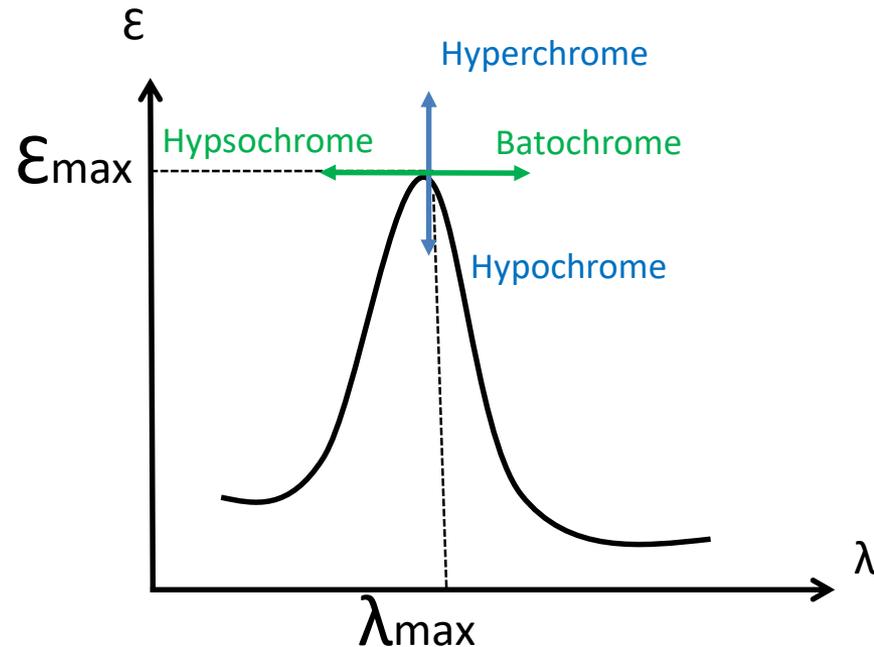
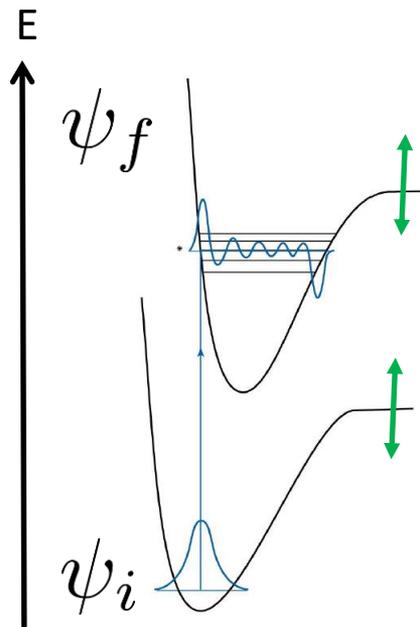


Un **état électronique excité** est obtenu quand un électron est promu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée.

Ces transitions ont des énergies associées qui se situent dans le domaine de l'UV-Visible et sont observées quand certains groupements chimiques sont présents dans la molécule : **les chromophores**.

Un **chromophore** est caractérisé dans un solvant donné par son maximum d'absorption (**λ_{\max}** , **ϵ_{\max}**).

Les caractéristiques (λ_{\max} , ϵ_{\max}) d'un chromophore peuvent être modifiées par la présence d'un groupement voisin dans la molécule appelé « **groupement auxochrome** ».



D'autres facteurs existent :

- Nature du solvant
- Concentration
- pH
- Température
- ...

Exemples de modification des caractéristiques (λ_{\max} , ϵ_{\max}) d'un chromophore

Influence du solvant sur la position du maximum d'absorption de l'acétone.

Solvant	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
Acétone pure	275	
CCl4	279	4
nC6H14	279	4
HCCl3	277	2
CH2Cl2	276	1
CH3COOH	270	-5
H2O	266	-9
HCl 1M	289	14

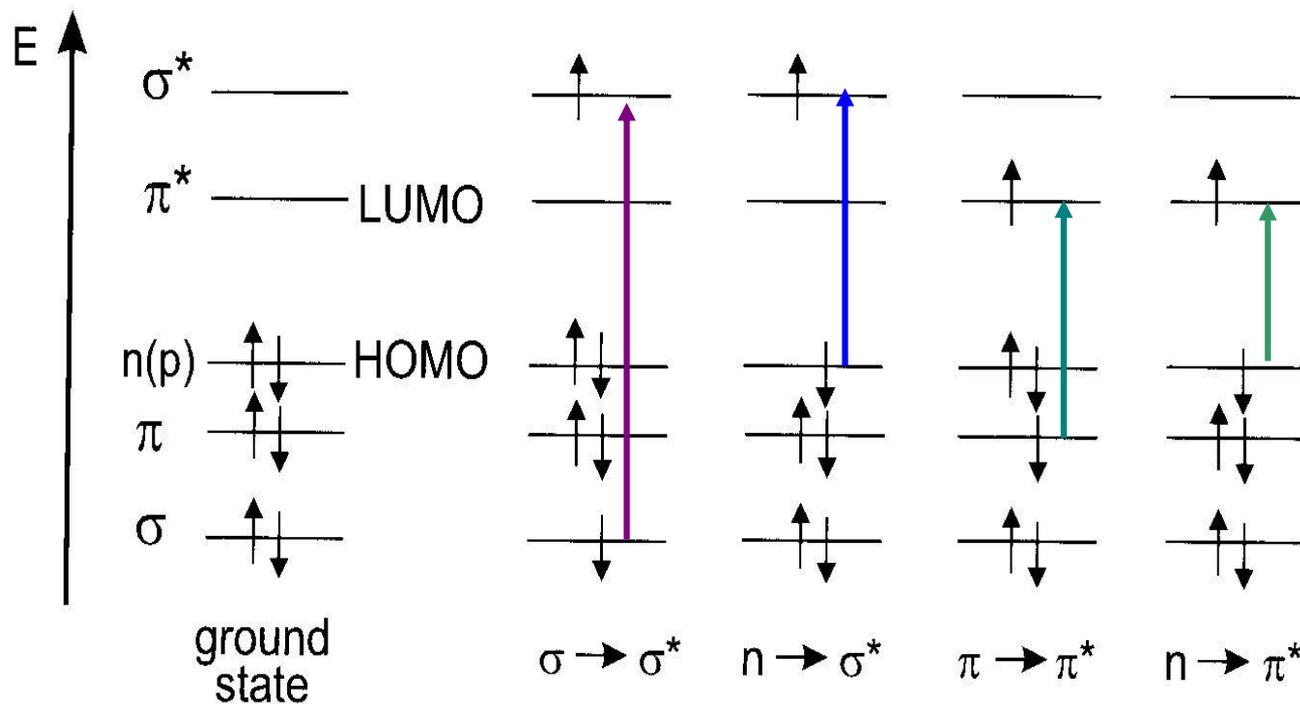
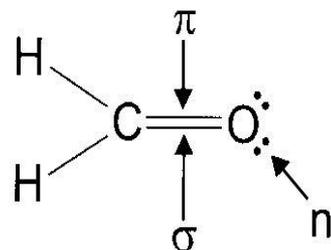
Effet de la constante diélectrique du solvant sur la position du maximum d'absorption de la molécule (CH3)2C=CH-COCH3

Solvant	n-hexane	éther	éthanol	méthanol	eau
ϵ_{s0}	2	4.3	26	31	78
λ_1 (nm)	230	230	237	238	244
$\log(\epsilon_1)$	4,1	4,1	4,1	4	4
ϵ_1	12600	12600	12600	10000	10000
λ_2 (nm)	327	326	315	312	305
$\log(\epsilon_2)$	1,6	1,6	1,9	1,7	2
ϵ_2	40	40	80	50	100

Effet du groupement auxochrome NH2 sur les absorptions de l'éthylène et du benzène

Composé	λ_{\max} (nm)	$\log(\epsilon_{\max})$
H2C=CH2	180	3.0
H2C=CH(NH2)	220	4.0
C6H6	255	1.36
C6H5(NH2)	280	2.15

Exemple du formaldéhyde

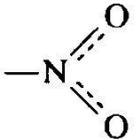
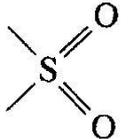


Ordre énergétique des transitions électroniques

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Exemple	Transition électronique	λ_{\max}	ϵ_{\max}	Bande ^a
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135		
Eau	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7000	
Méthanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	
1-Hexanethiol	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	
Iodure de <i>n</i> -butyle	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	
Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10000	
Acétylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6000	
Acétone	$\pi \rightarrow \pi^*$	~150		
	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1860	
	$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
Buta-1,3-diène	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21000	K
Hexa-1,3,5-triène	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35000	K
Acroléine	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11500	K
	$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Benzène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	~180	60000	E1
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	~200	8000	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	255	215	B
Styrène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	244	12000	K
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	282	450	B
Toluène	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	208	2460	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	262	174	B
Acétophénone	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	240	13000	K
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	278	1110	B
	$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Phénol	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	210	6200	E2
	$\pi \rightarrow \pi^*$ aromatique	270	1450	B

^aLa bande R, de l'allemand *radikalartig*; la bande K, de l'allemand *konjugierte*; la bande B, benzénoïde; la bande E, éthylénique; voir: A. Burawoy, *Berichte*, **63**, 3155 (1930); *J. Chem. Soc.*, 1177 (1939); voir également le chapitre écrit par E. A. Braude repris dans la section des références.

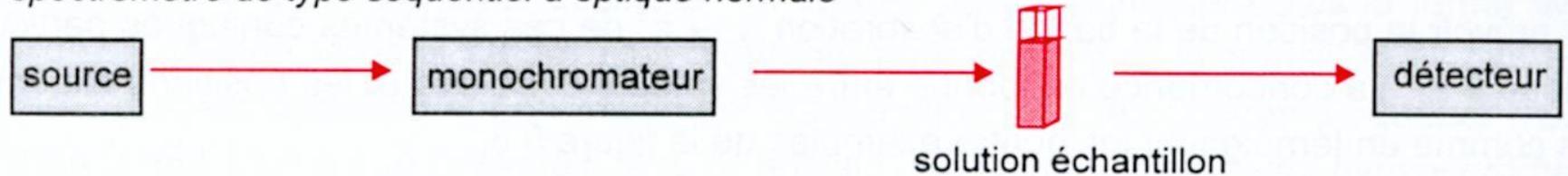
Groupe chromophore	Système	Exemple	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Transition	Solvant
Ethylénique	$\text{RCH}=\text{CHR}$	Ethylène	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapeur
Acétylénique	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	Acétylène	193	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Vapeur
Carbonyle	$\text{RR}_1\text{C}=\text{O}$	Acétone	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$	<i>n</i> -Hexane
			188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$	
Carbonyle	$\text{RHC}=\text{O}$	Acétaldéhyde	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Heptane
Carboxyle	RCOOH	Acide acétique	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Eau
Amido	RCONH_2	Acétamide	< 208		$n \rightarrow \pi^*$	
Azométhyne	$>\text{C}=\text{N}-$	Acétoxime	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Eau
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	Acétonitrile	< 160		$\pi \rightarrow \pi^*$	
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	Azométhane	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	Dioxanne
Nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrosobutane	300	100	Ether	
			665	20		
Nitrate	$-\text{ONO}_2$	Ethyle nitrate	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Dioxanne
Nitro		Nitrométhane	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$	Alcool
Nitrite	$-\text{ONO}$	Amyle nitrite	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Ether de pétrole
			346,5 ^a		$n \rightarrow \pi^*$	
Sulfoxyde	$\text{S}=\text{O}$	Cyclohexyle	210	1500	Alcool	
		méthyle sulfoxyde				
Sulfone		Diméthyle sulfone		< 180		

^aLe pic le plus intense de la structure fine.

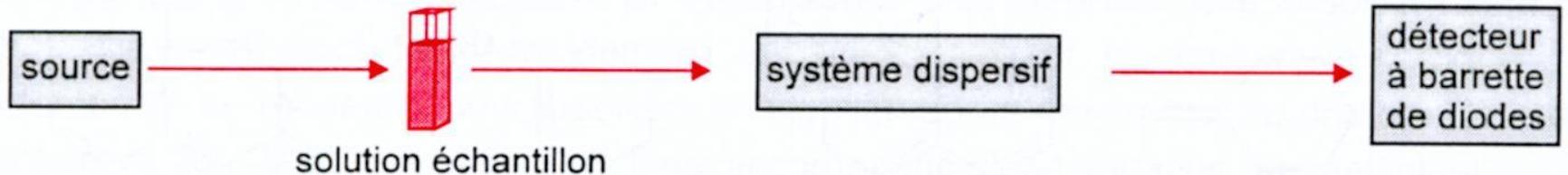
Source: A. E. Gillam et E. S. Stern, *An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2^{ème} éd., Londres: Edward Arnold, 1957.

Instrumentation dans l'UV-visible

spectromètre de type séquentiel à optique normale



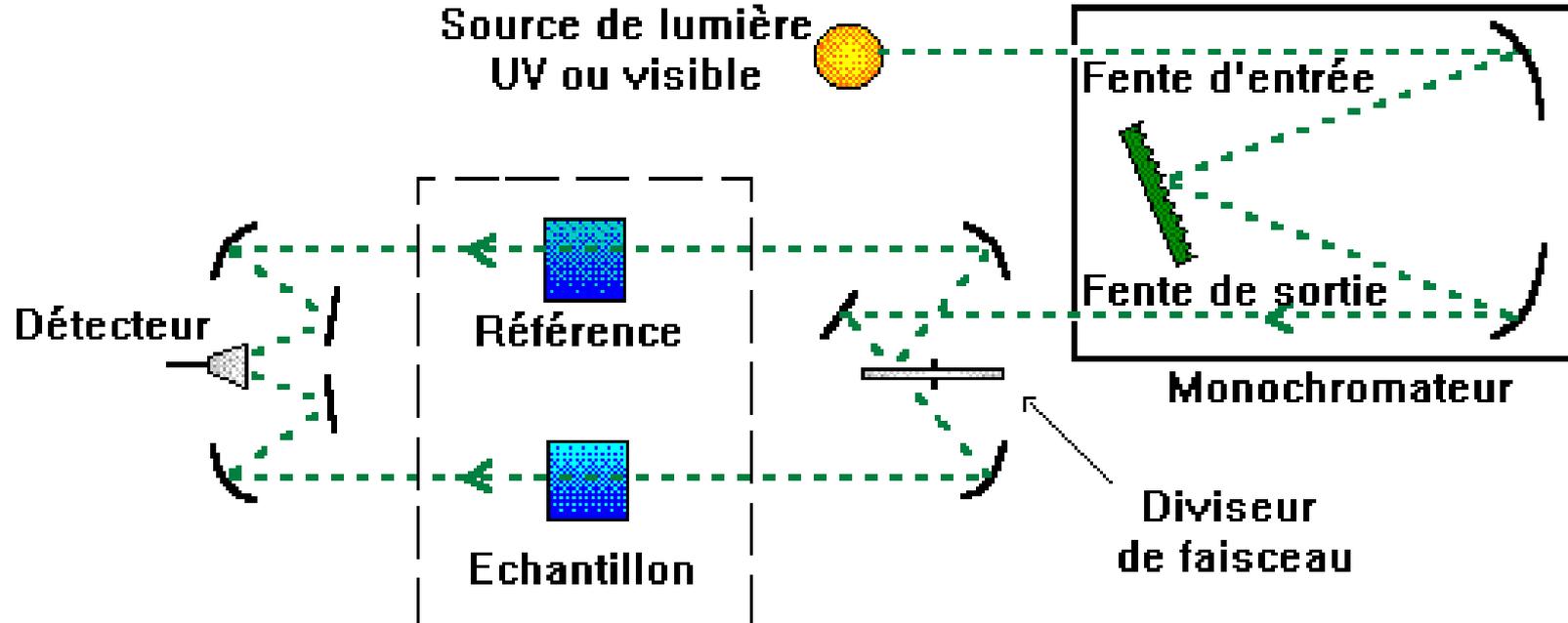
spectromètre de type simultané à optique inverse



Montage classique : séquentiel

double-faisceau

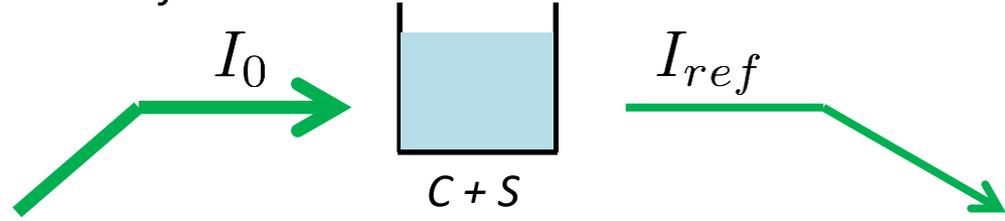
mono-détecteur



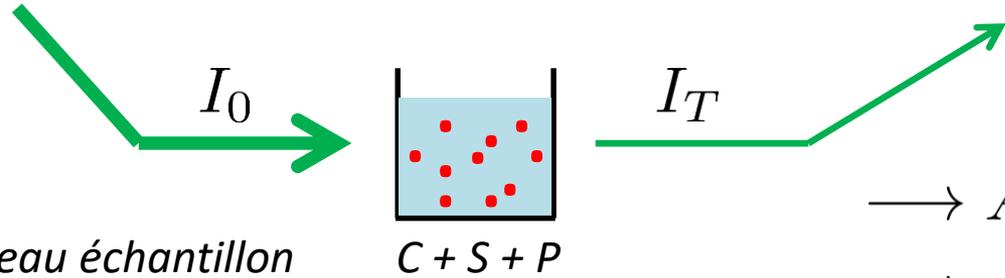
→ Mesures vs loi quantitative

Remarques sur « l'énergie » dans une expérience en « double faisceaux »

Faisceau de référence



Faisceau échantillon



$$T = \frac{I_T}{I_{ref}}$$

$$\longrightarrow A = A_{C+S+P} - A_{C+S}$$

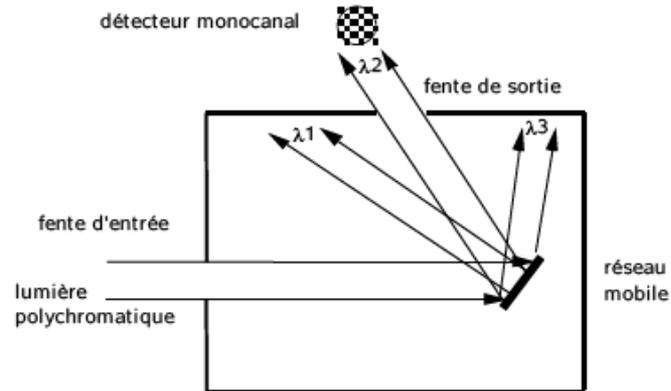
$$\longrightarrow A = A_P$$

Hypothèses d'absorbances des divers éléments :

Référence		Echantillon			Résultats
Cellule	Solvant	Cellule	Solvant	Produit	A_P
0	0	0	0	0.5	
0	1	0	1	0.5	
1	1	1	1	0.5	

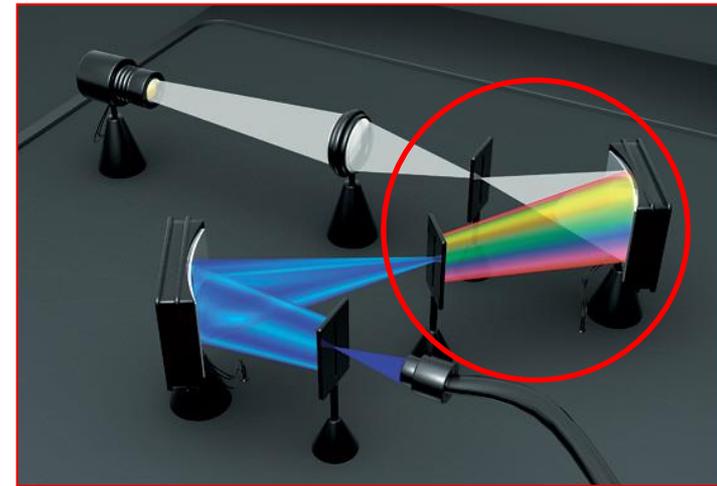
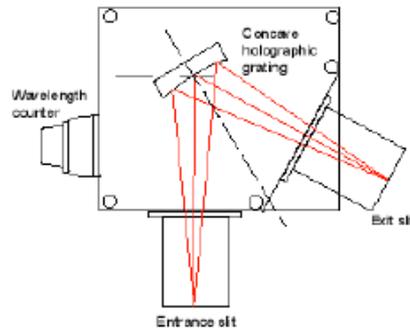
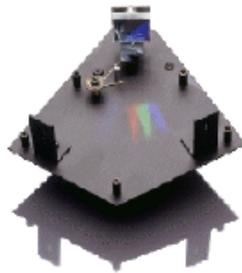
Monochromateur

Schéma de principe



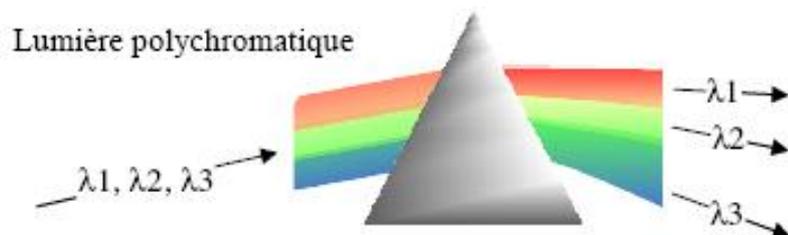
Exemple

Distance focale: 100 mm
Ouverture: F/3.5
Déviation: 61.6°

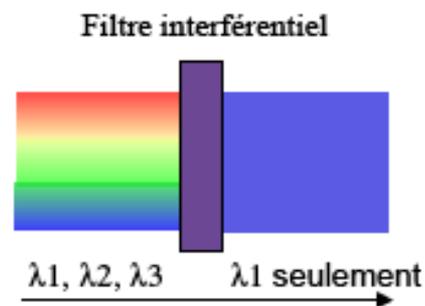
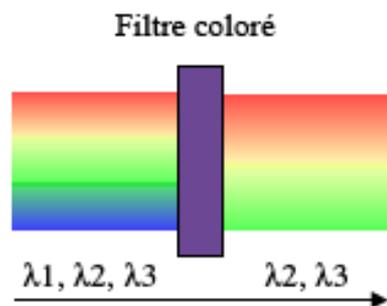


→ Notions de résolution instrumentale

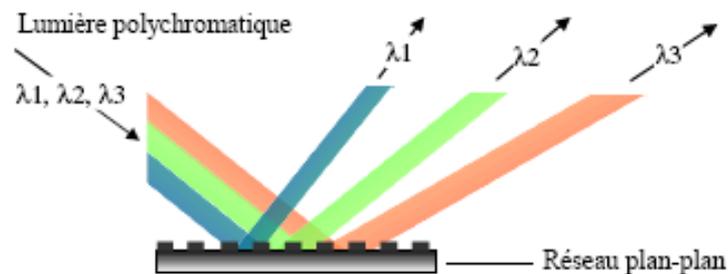
- **Prismes:** (verre, silice, NaCl, LiF)



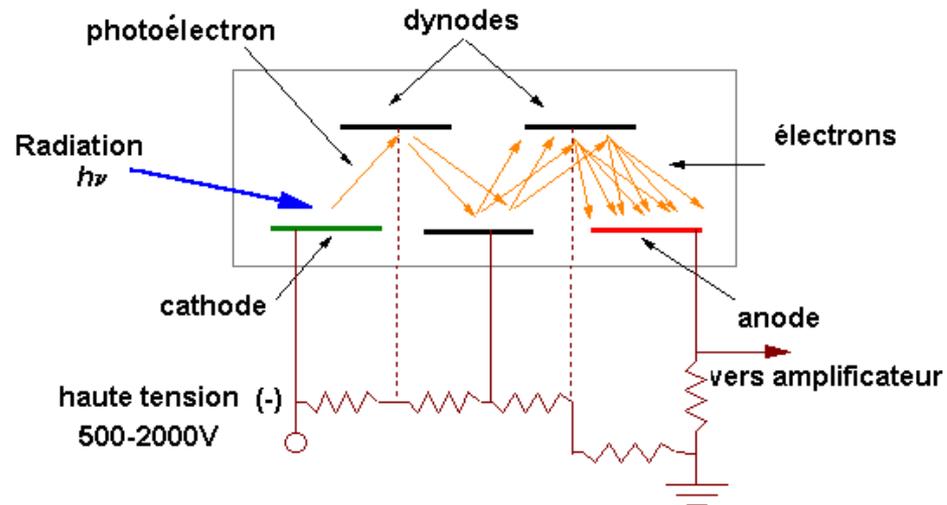
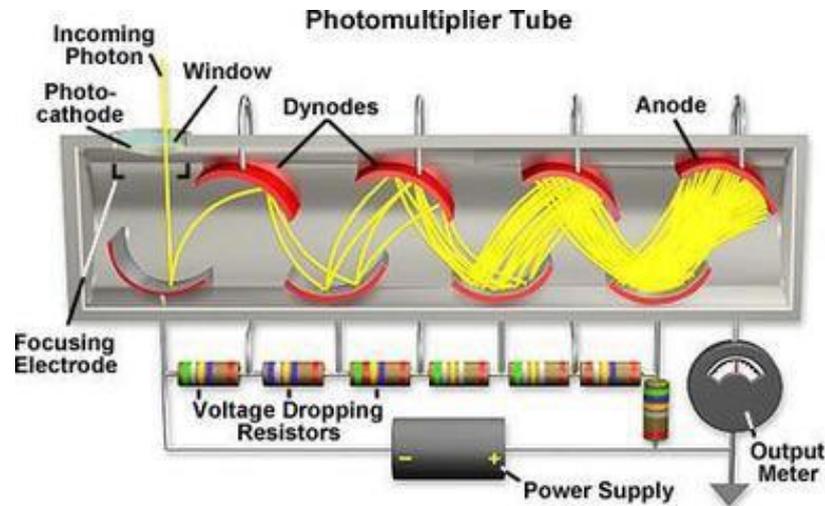
- **Filtres:** (colorés, interférentiels)



- **Réseaux plan, échellette, gravés, holographiques:**

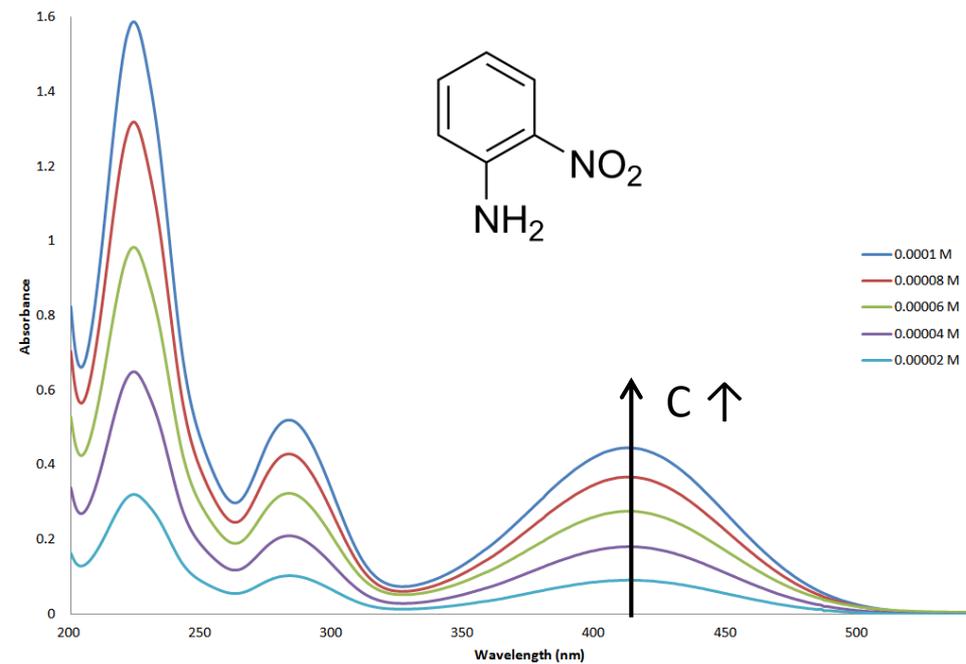
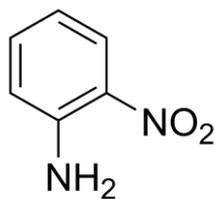


Détecteur : photomultiplicateur

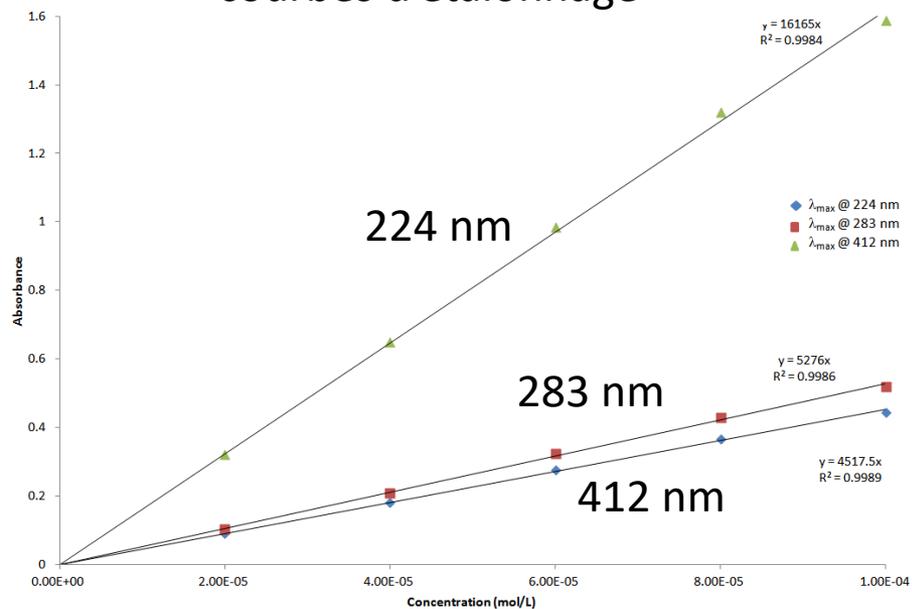


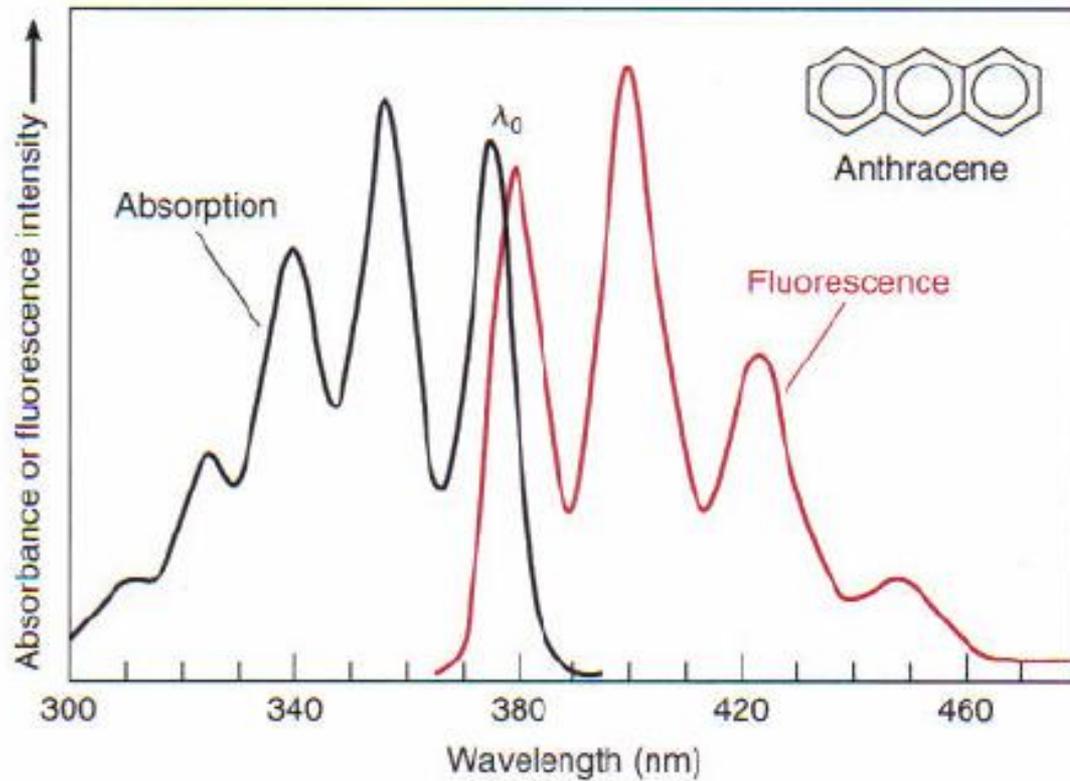
Spectres vs dosage - loi de Beer-Lambert

2-nitroaliline



courbes d'étalonnage





(D'après D.C. Harris, **Exploring Quantitative Analysis**, 2^e éd., 2001)