

Introduction

Les spectroscopies sont des méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'absorption quantifiée d'un rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) par une substance. Cette absorption quantifiée d'un rayonnement électromagnétique par une molécule, caractérisée par une bande d'absorption dans un spectre de fréquence, provoque une modification des distances entre les particules (électrons et noyaux) qui la composent : on parle de transition.

I-Rayonnements électromagnétiques

La lumière visible à l'œil humain (et ses couleurs) est un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 400 et 800 nm. Mais ce n'est pas la seule onde électromagnétique qui existe dans la nature. On utilise en effet souvent les micro-ondes dans les fours, les ondes radio pour capter des chaînes radio, on sent la chaleur du soleil sur la peau via les infra-rouges, ces mêmes infra-rouges permettant à certaines télécommandes de changer de chaîne sur un téléviseur, on protège notre peau des ultra-violet du soleil à la plage ou encore on va chez le médecin se faire des radios de notre corps grâce aux rayons X ou encore se soigner d'un cancer grâce aux rayons gamma.

Tous ces rayonnements font partie du spectre électromagnétique, Fig. 1.

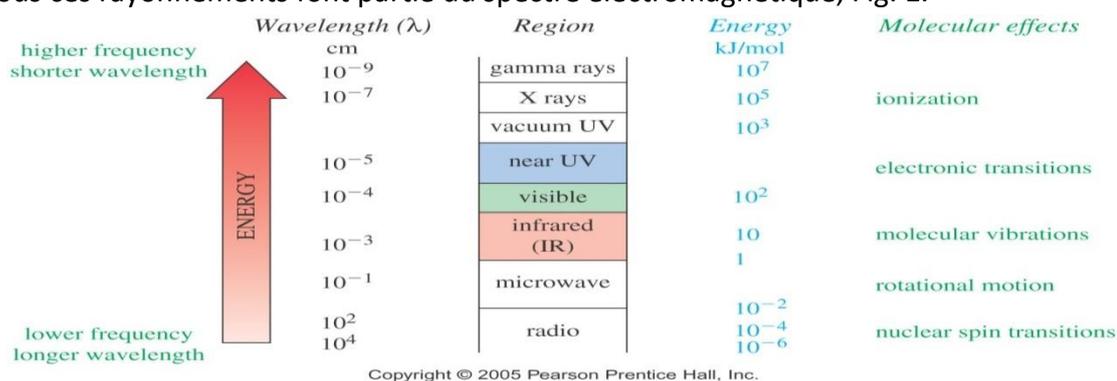


figure -1.spectre électromagnétique

I-1- Caractéristique des ondes électromagnétiques (OEM):

Propagation d'une variation d'un champ électrique E, associée à une variation d'un champ magnétique B, les deux vecteurs sont perpendiculaire l'un sur l'autre et varie d'une façon sinusoïdale et forment un trièdre directe, Fig.2. La vitesse de propagation dans le vide est la vitesse de la lumière C.

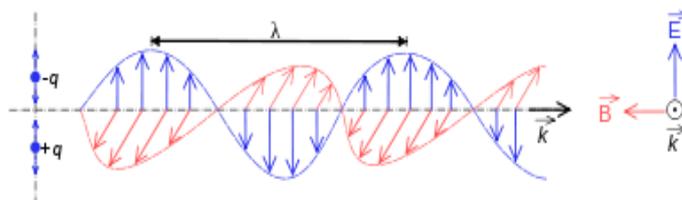


Figure-2 onde électromagnétique

$$\text{Ou} \quad \begin{aligned} E_y &= E_0 \sin(2\pi\nu t - kx) \\ B_z &= B_0 \sin(2\pi\nu t - kx) \end{aligned}$$

La vibration lumineuse se propage dans une direction perpendiculaire aux deux vecteurs pour former une onde lumineuse : c'est le caractère ondulatoire de la lumière. Mais l'existence de cette onde ne peut pas expliquer toutes les propriétés optique et il est nécessaire de considérer la radiation comme une série discontinue de " paquets" ou de "quantum" d'énergie ou photons, c'est le caractère quantique de la lumière.

I-2- Notion quantitatives

I-2-1- La fréquence ν : est le nombre de fois qu'un phénomène périodique se reproduit par unité de mesure du temps. Son unité dans le Système international d'unités est le hertz (Hz) ou cycle/sec.(sec^{-1}) la fréquence est l'inverse de la période :

$$\nu = 1/T$$

I-2-2-La longueur d'onde λ : représente la distance parcourue par l'onde pendant une période d'oscillation. Dans le domaine lumineux, cette distance est petite et est exprimée en nanomètre (nm)= 10^{-9} m, en angström ($\text{Å} = 10^{-10}$ m).

I-2-3- Le nombre d'onde $\bar{\nu}$: nombre de longueur d'ondes dans l'unité de longueur, ce nombre est appelé nombre d'onde $\bar{\nu}$, généralement le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = 1/\text{cm} = \text{cm}^{-1}$$

I-2-4-Energie d'un Photon E_{photon} : **Energie** d'un photon est directement proportionnelle à la fréquence. Cette énergie est égale à la différence entre les niveaux de l'énergie quantique ΔE ,

$$E_{\text{photon}} = \Delta E = h \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.6256 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}; \quad c \approx 3 \times 10^8 \text{m/s}$$

I-2-5-Ordres de grandeur de l'énergie d'un photon : en utilisant une unité d'énergie plus adaptée : l'électronvolt (eV), ainsi que son multiple (le kilo électronvolts : *keV*) et ses sous-multiples (le milli électronvolt : *meV*) et (le micro électronvolt : μeV) tableau -1. La valeur approchée de l'électronvolt étant : $1 \text{eV} \approx 1,60 \times 10^{-19} \text{J}$.

Caractéristiques des ondes électromagnétiques

Nom	Longueur d'onde	Fréquence	Énergie du photon	Interaction avec la matière
Rayons Gamma	< 10 pm	> $3,0 \times 10^{19}$ Hz	> 124 keV	Transitions dans le noyau atomique
Rayons X	10 pm – 10 nm	$3,0 \times 10^{16}$ Hz – $3,0 \times 10^{19}$ Hz	124 eV – 124 keV	Transitions des électrons internes de l'atome
Rayons Ultraviolets	10 nm – 390 nm	$7,7 \times 10^{14}$ Hz – $3,0 \times 10^{16}$ Hz	3,2 eV – 124 eV	Transitions des électrons de valence de l'atome
Visible	390 nm – 780 nm	$3,8 \times 10^{14}$ Hz – $7,7 \times 10^{14}$ Hz	1,6 eV – 3,2 eV	Transitions des électrons de valence de l'atome
Rayons Infrarouges	780 nm – 1 mm	$3,0 \times 10^{11}$ Hz – $3,8 \times 10^{14}$ Hz	1,24 meV – 1,6 eV	Vibrations moléculaires, Oscillations de particules
Micro-ondes	1 mm – 30 cm	$1,0 \times 10^9$ Hz – $3,0 \times 10^{11}$ Hz	4,1 μeV – 1,24 meV	Vibrations moléculaires, Oscillations électroniques
Ondes radio	> 30 cm	< $1,0 \times 10^9$ Hz	< 4,1 μeV	Oscillations d'électrons d'un circuit électrique

Tableau-1- Ordres de grandeur de l'énergie de différentes zones du rayonnement électromagnétique

I-2-5-Energie d'une molécule : L'énergie totale quantifiée d'une molécule à un moment donnée est l'ensemble des énergies : électroniques + l'énergie de vibration + l'énergie de rotation + l'énergie de spin +... fig.-3

$$E = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{spin} + \dots \quad \text{où : } E_{elec} \gg E_{vib} \gg E_{rot} \gg E_{spin}$$

=> L'espace qui sépare deux niveaux énergétiques consécutifs est très variable

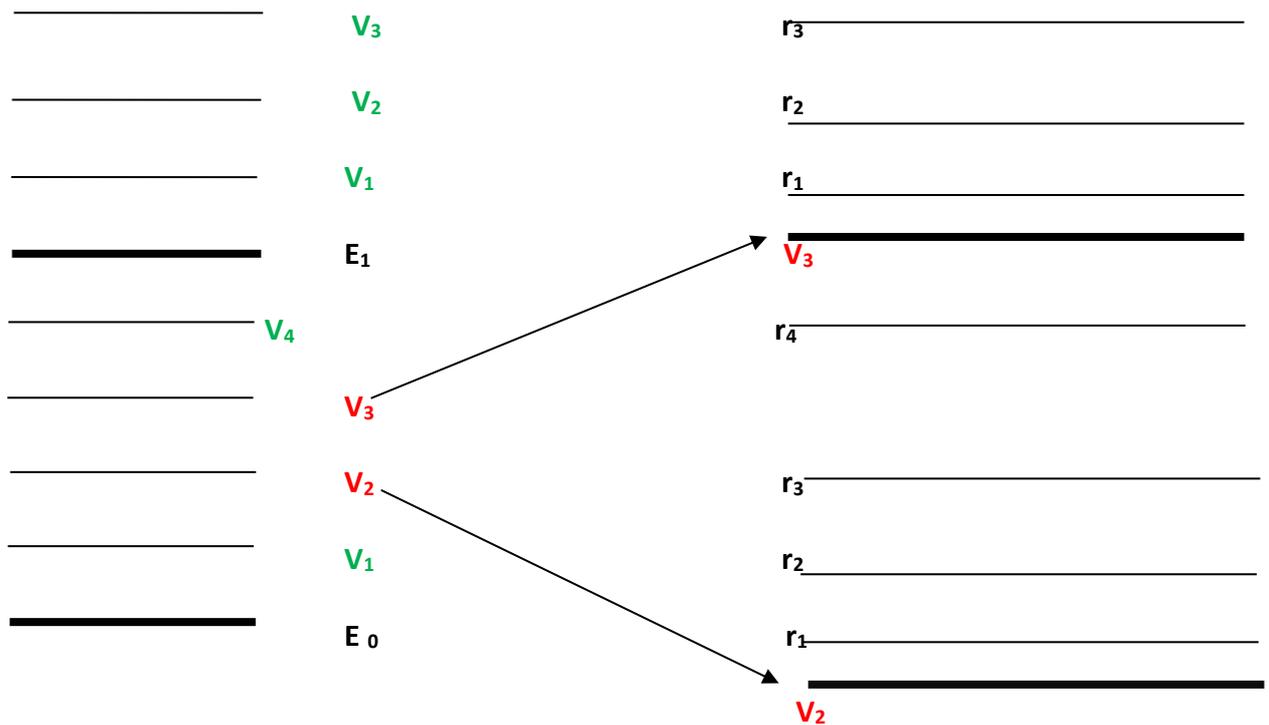
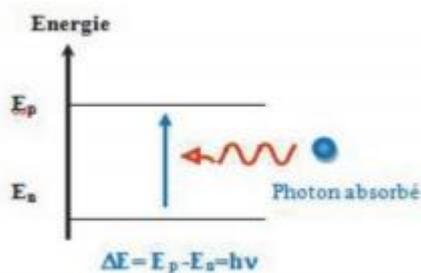


Figure-3 L'énergie totale quantifiée d'une molécule

II – Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

II-1- Principe :

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui consiste à faire traverser une solution à étudier par de la lumière. Cette lumière subit une réflexion et une diffusion, ce qui signifie qu'une partie est absorbée par la solution alors que l'autre est transmise.



II-2- Domaine Ultraviolet - Visible

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (10-400 nm environ) et du visible (400-800 nm).

UV-lointain : 10 nm - 200 nm

UV-proche : 200 nm - 400 nm

Visible : 400 nm (indigo) - 800 nm (rouge)

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 180 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

II-3- règle de sélection

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

II-4- Les différents types de transitions et chromophores

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti liantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n ; Fig.4

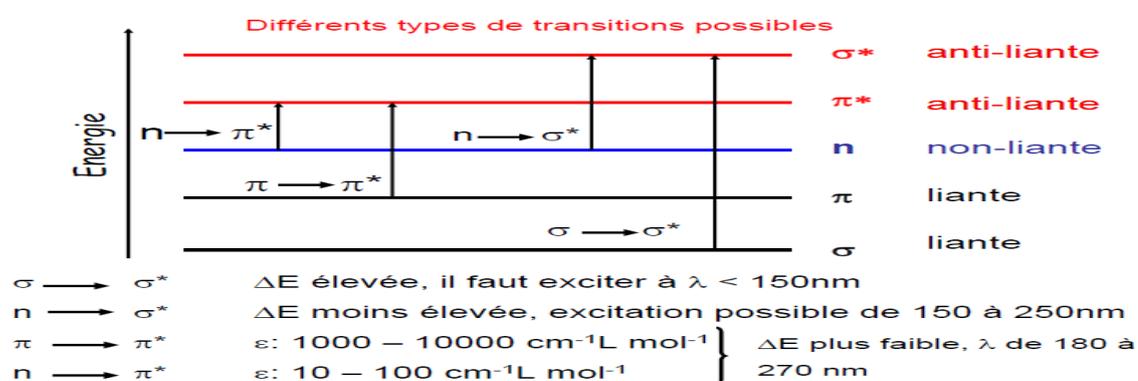


Figure-4 diagramme de différents types d'orbital moléculaires et différents types de transitions

II-4-1- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM anti- liante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 -150 nm.

- **Alcanes linéaires**

Les alcanes linéaires n'absorbent que dans l'UV-lointain(10 – 150 nm) (transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$).

Exemple : $\lambda = 135$ nm pour l'éthane gazeux ;

Ramifications déplacements vers les grandes λ

Exemple : $\lambda = 154$ nm pour le triméthyl-2,2,4-pentane

Les n-alcanes liquides utilisés comme solvants en spectroscopie UV- visible jusqu'à 170 nm.

- **Cycloalcanes**

Cyclo alcanes non tendus, l'absorption dans les mêmes zones que pour les n-alcanes.

Exemple: le cyclohexane utilisable jusqu'à 175 nm comme solvant en spectroscopie UV-visible.

Le cyclopropane, de faibles bandes d'absorption entre 190 et 195 nm.

II-4-2- Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne ou faible qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

- **Alcool et Phénols**

Cas des alcools aliphatiques absorption faible vers 180-185 nm transition $n \rightarrow \sigma^*$

Exemple: CH_3OH gazeux, $\lambda_{\text{max}} = 183,5$ nm et $\epsilon = 150$.

les alcools sont utilisés au-dessus de 210 nm, comme solvants spectroscopiques polaires et donneurs de protons.

- **Ethers et Composés apparentés**

Ethers aliphatiques absorption entre 184 et 190 nm transition $n \rightarrow \sigma^*$.

Transparents dans le proche UV.(400-200 nm)

Exemple : oxyde de méthyle gazeux, $\lambda_{\text{max}} = 184$ nm, ($\epsilon = 2500$).

II-4-3- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

- **Alcènes**

Généralement un chromophore à double liaison isolée présente une forte bande d'absorption vers 170-200 nm. L'éthylène, en solution dans l'heptane, possède une bande dont le maximum se situe à 173 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 5000$).

- **Alcynes**

L'octyne-1 et l'octyne-2 ont une bande faible vers 225 nm ($\epsilon \approx 100$). Des bandes plus intenses apparaissent vers 180 – 185 nm.

II-4-4- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM anti liante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible. Fig. 5.

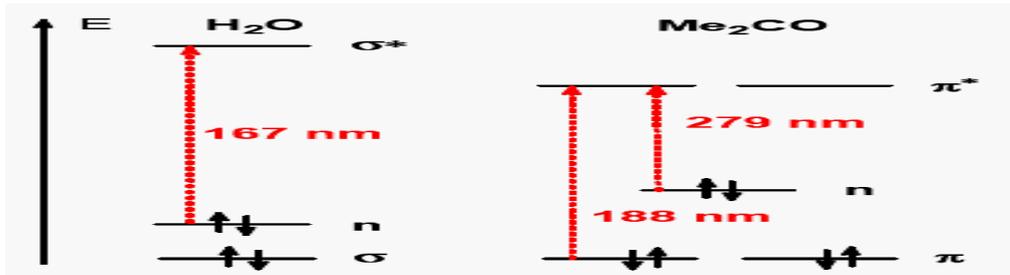


Figure -5 Les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ de H_2O et $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'acétone

Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites Fig.5.

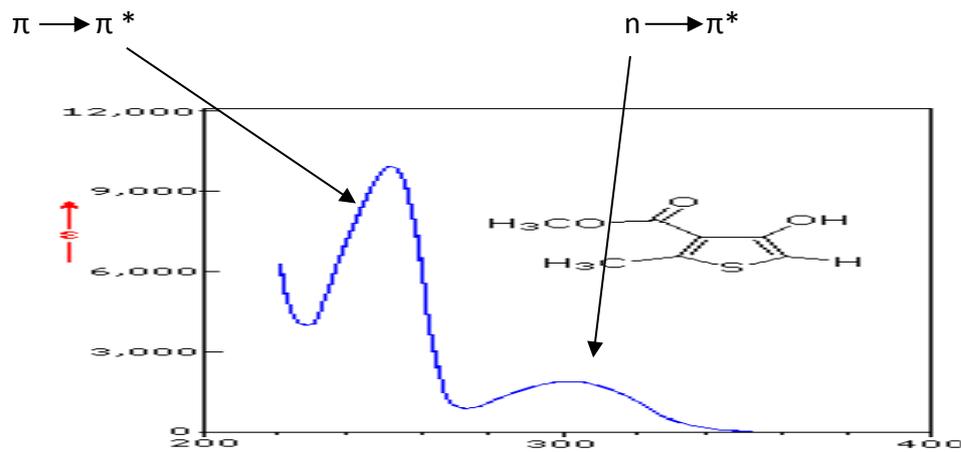


figure5- Comparaison de λ_{max} et de ϵ_{max} des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi$

Notons que ϵ est de l'ordre de 10 à $100 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et de 10^3 à $10^4 \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

En pratique, donc, le spectre UV-vis est surtout représentatif des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.