

Thème : Spectroscopie  
Cours 3 : Spectroscopie U.V. et I.R.  
(version professeur)

B.O. Spectroscopie infrarouge et UV-visible. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.  
Absorbance ; loi de BeerLambert.

**I. Spectroscopie d'absorption.**

1. Principe de la spectroscopie d'absorption.

La spectroscopie est fondée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Quelle que soit la méthode, de l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique.

Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées.

L'énergie d'une molécule est quantifiée donc toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées ; il en résulte différents domaines d'étude spectrale selon le domaine de fréquence concerné.

2. Caractéristique d'un rayonnement électromagnétique :

Sa fréquence  $\nu$  en Hertz (Hz). Sa longueur d'onde  $\lambda$  en mètre (m).

Le plus souvent est exprimé avec des sous multiples du mètre :

$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$                        $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ .

Son nombre d'onde  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  exprimé en  $\text{m}^{-1}$ .

Le plus souvent est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  (en spectroscopie I.R.)

3. Energie associée à un rayonnement électromagnétique.

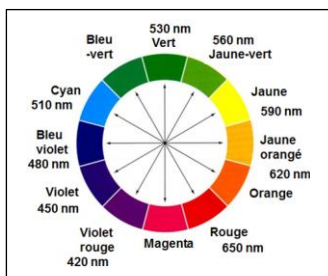
Un rayonnement électromagnétique est constitué d'un faisceau de particules, les photons, porteurs d'un

quanta d'énergie  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ .  $h$  est la constante de Planck =  $6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{Hz}^{-1}$

**II. Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption en lumière visible. (Rappels).**

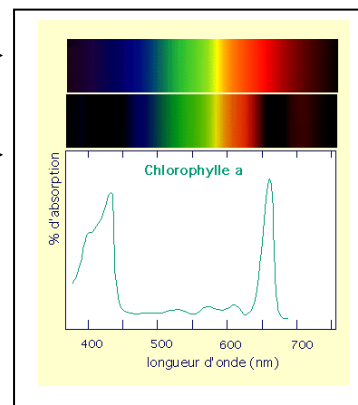
1. Cas d'une molécule organique : La chlorophylle.

Analyse du spectre d'une molécule de chlorophylle.



Spectre témoin

Spectres d'absorption de la chlorophylle a



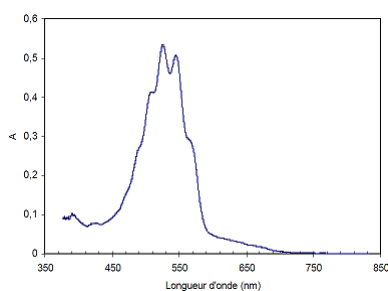
Questions :

- Quelles longueurs d'onde la chlorophylle a absorbe-t-elle ?  
A quelles couleurs correspondent-elles ?
- Quelles sont alors les couleurs diffusées ? Quelle est alors la couleur perçue ?

Réponses :

- La chlorophylle absorbe les longueurs d'onde comprise entre 400 nm et 500 nm (violet) et entre 620 nm et 680 nm (rouge). (Couleurs complémentaires)
- Les couleurs diffusées sont le bleu, le vert, le jaune, soit une couleur verte.

## 2. Cas d'une espèce chimique inorganique : l'ion permanganate $MnO_4^-$ .



### Questions :

- Quelles longueurs d'onde l'ion permanganate a absorbé-t-il ? A quelles couleurs correspondent-elles ?
- Quelles sont alors les couleurs diffusées ?
- Quelle est alors la couleur perçue d'une solution d'ions permanganate ?

### Réponses :

- L'ion permanganate absorbe les radiations entre 460 nm et 620 nm ( de bleu à jaune)
- Les couleurs diffusées sont le violet et le rouge.
- La couleur perçue est le violet.

## 3. Exploitation des spectres : Application au dosage d'une espèce chimique par spectrophotométrie.

On utilisera la loi de Beer-Lambert :  $A = kC$  ou  $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$  avec  $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire

Si l'on souhaite déterminer la concentration d'une solution colorée par spectrophotométrie, on choisit comme longueur d'onde, celle correspondant à l'absorption maximale. Elle est notée  $\lambda_{max}$ .

En effet, l'absorbance dépendant de la concentration selon la loi de Beer-Lambert, on a intérêt à régler le spectrophotomètre sur  $\lambda_{max}$  afin d'avoir la plus grande plage de variation possible de l'absorbance. Des valeurs de concentrations différentes seront ainsi plus facilement discernables.

## III. Spectroscopie U.V.

### 1. Les rayonnements U.V.

La région ultraviolette du spectre s'étend de 10 à 400 nm.

Toutefois, les appareils d'analyse des spectres ne fonctionnent que pour des longueurs d'onde supérieures à 190 nm. En dessous, l'opacité de l'air pour les courtes longueurs d'onde est trop importante.

Le domaine d'étude des spectres U.V. sera donc compris entre [190 nm-400 nm].

### 2. Principe de la spectroscopie U.V.

L'absorption des radiations U.V. par une molécule entraîne des transitions électroniques.

Le retour de l'état excité à l'état fondamental a lieu avec une rémission de l'énergie absorbée.

Les groupements responsables de l'absorption sont appelés « groupements chromophores »

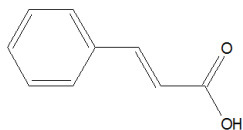
En spectroscopie U.V. les groupements qui absorbent ces radiations sont des groupements qui possèdent des doubles liaisons :

- Les alcènes C=C
- Les amides : -CO-NH<sub>2</sub>
- Le groupement nitro : -NO<sub>2</sub>
- Les groupements carbonyles :
- Aldéhyde : -CHO
- Cétone : -CO-
- Le groupement carboxylique : -COOH

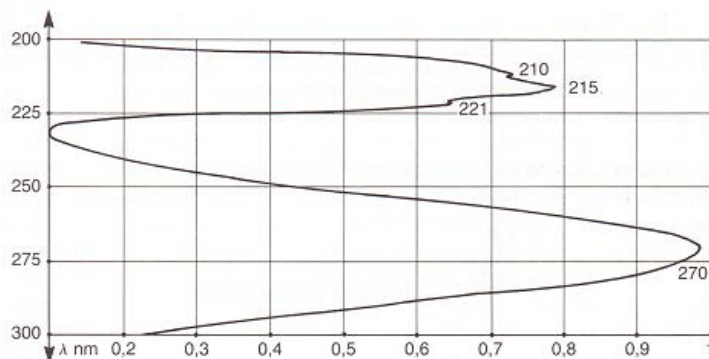
Remarque : les molécules organiques qui absorbent dans l'U.V. émettent dans une couleur complémentaire qui se situe également dans l'U.V. C'est pour cela qu'elles sont généralement transparentes.

3. Exploitation d'un spectre U.V.

Le spectre de l'acide phényl-3-propénoïque dilué dans l'éthanol est fourni ci-dessous. Sa formule est :



On souhaite effectuer un dosage par spectrophotométrie afin de déterminer sa concentration.



Source : Chavanne, Chimie organique expérimentale Belin.

**Questions :**

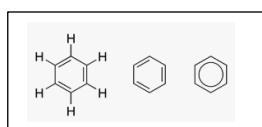
- a. A quelle longueur d'onde doit-on régler le spectrophotomètre ?
- b. Identifier les groupements susceptibles d'absorber les rayonnements U.V.

**Réponses :**

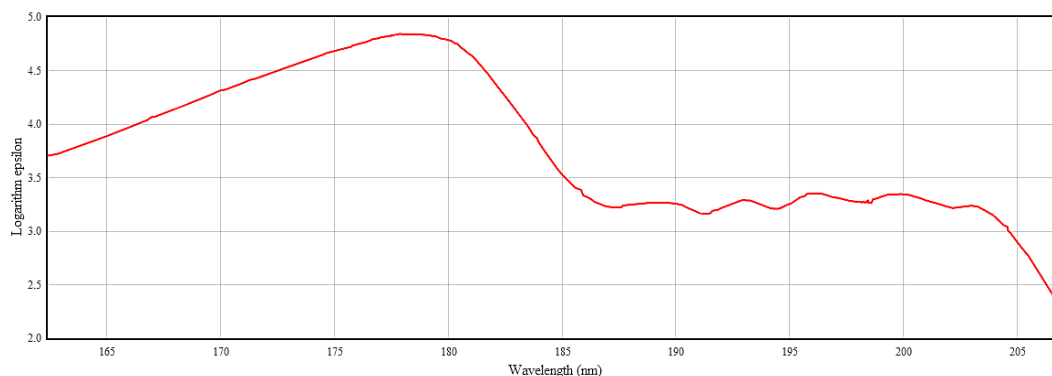
- a. On doit régler la longueur d'onde à  $\lambda_{max} = 270$  nm qui correspond à la longueur d'onde à laquelle la molécule absorbe le plus.
- b. Les groupements susceptibles d'absorber les rayonnements U.V. sont les liaisons conjuguées (alternance de simple et double liaisons) et le groupement carboxyle.

4. Analyse de quelques spectres U.V.

Benzène C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>



Uv/vis Spectrum



**Question :** Comparer le spectre U.V. du benzène avec celui de l'acide phényl-3-propénoïque et interpréter.

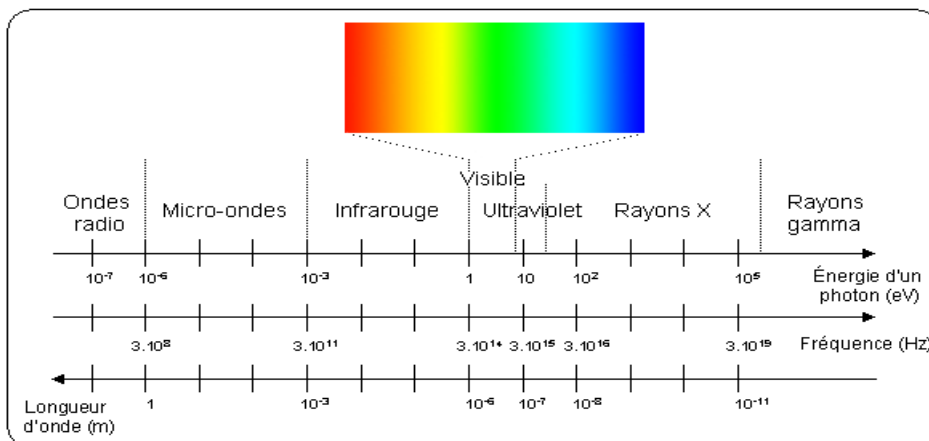
**Réponse :** La longueur d'onde  $\lambda_{max}$  (benzène) = 178 nm au lieu de 270 nm pour l'acide phényl-3-propénoïque . On constate que le groupement carboxyle a pour effet d'augmenter la valeur de la longueur d'onde maximale. (effet auxochrome).

Remarque : si un groupement fait diminuer la longueur d'onde on parle d'effet bathochrome.

#### IV. Spectroscopie I.R.

Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=swvc0fQL5RQ> Spectroscopie – Maison de la Chimie)

##### 1. Domaines d'étude de la spectroscopie I.R.



**Question :** Calculer l'énergie apportée par un photon de longueur d'onde 5,00  $\mu\text{m}$ .

Données :

Célérité de la lumière dans le vide  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$     Constante de Planck  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

1 eV =  $1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$

**Réponse :**

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

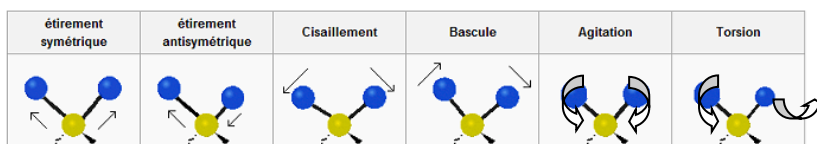
$$\Leftrightarrow E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{5,00 \times 10^{-6}}$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{5,00 \times 10^{-6} \times 1,60 \times 10^{-19}}$$

$$\Leftrightarrow E = 0,249 \text{ eV}$$

#### I. La spectroscopie I.R.

##### 1. Absorption dans l'I.R. et vibrations des liaisons covalentes.



La spectroscopie I.R. est une méthode utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans une molécule.

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Composés aromatiques	3 030 – 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 – 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C – C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C – Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C – I		Iodoalcane	500 – 600	Forte

et fine (en phase gazeuse)  
et large (en phase liquide)

2. Exemples de spectres I.R.

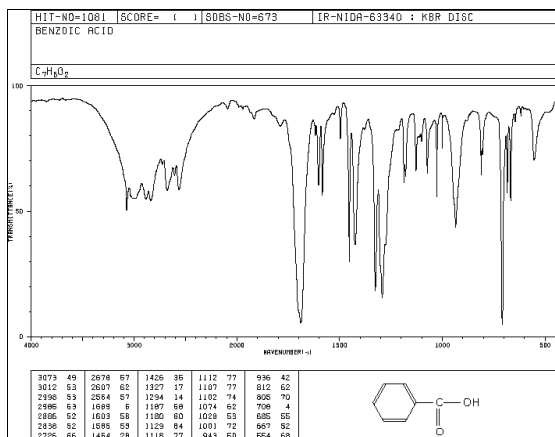
Spectres I.R. de l'acide benzoïque, de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde.

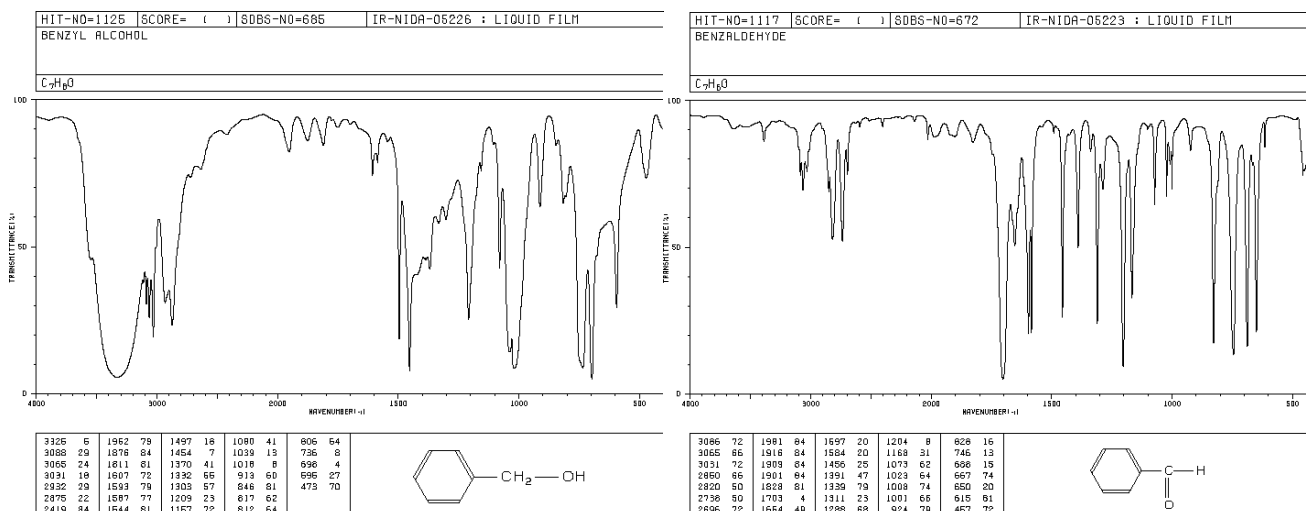
Questions : Observer les spectres ci-dessous et répondez aux questions suivantes.

- Quelles sont les grandeurs portées chaque axe ?
- Qu'indique le tableau de données ?
- Retrouver des points communs et les différences dans les spectres ci-dessous.

Réponses :

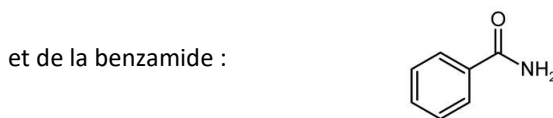
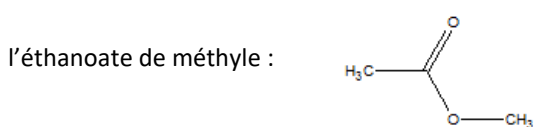
- En abscisse : le nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>) correspondant à l'inverse de la longueur d'onde.
- En ordonnée : la transmittance, correspondant à l'inverse de l'absorbance.
- Les tables de données indiquent les valeurs de transmittance pour un nombre d'onde donné.
- Points communs : Bande entre 3020 cm<sup>-1</sup> et 3080 cm<sup>-1</sup> : C-H aromatique
- Différences :
  - acide benzoïque : bande entre 2 500 cm<sup>-1</sup> et 3 200 cm<sup>-1</sup> : O-H d'un acide carboxylique  
bande entre 1 680 cm<sup>-1</sup> et 1 710 cm<sup>-1</sup> : C=O
  - alcool benzylique : bande entre 3 200 cm<sup>-1</sup> et 3 400 cm<sup>-1</sup> : O-H (alcool)
  - benzaldéhyde : bande entre 3 100 cm<sup>-1</sup> et 3 500 cm<sup>-1</sup> (amine)





1. Exemple d'étude.

Les spectres IR ci-dessous sont ceux de :



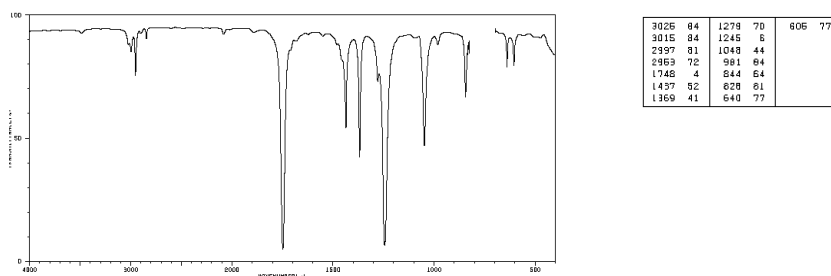
**Question :** Attribuer les spectres aux molécules d'éthanoate de méthyle et de benzamide en justifiant vos réponses pour chaque spectre.

**Réponses :**

L'éthanoate de méthyle présente une bande à  $1\ 410\ cm^{-1}$  correspondant à C-O (ester) et une bande à  $1\ 740\ cm^{-1}$  correspondant à C=O (ester). Il s'agit du spectre 1

La benzamide présente une bande à  $3\ 300\ cm^{-1}$  correspondant à  $-CO-NH_2$  (amide). Il s'agit du spectre 2.

**Spectre n°1**



**Spectre n°2**

