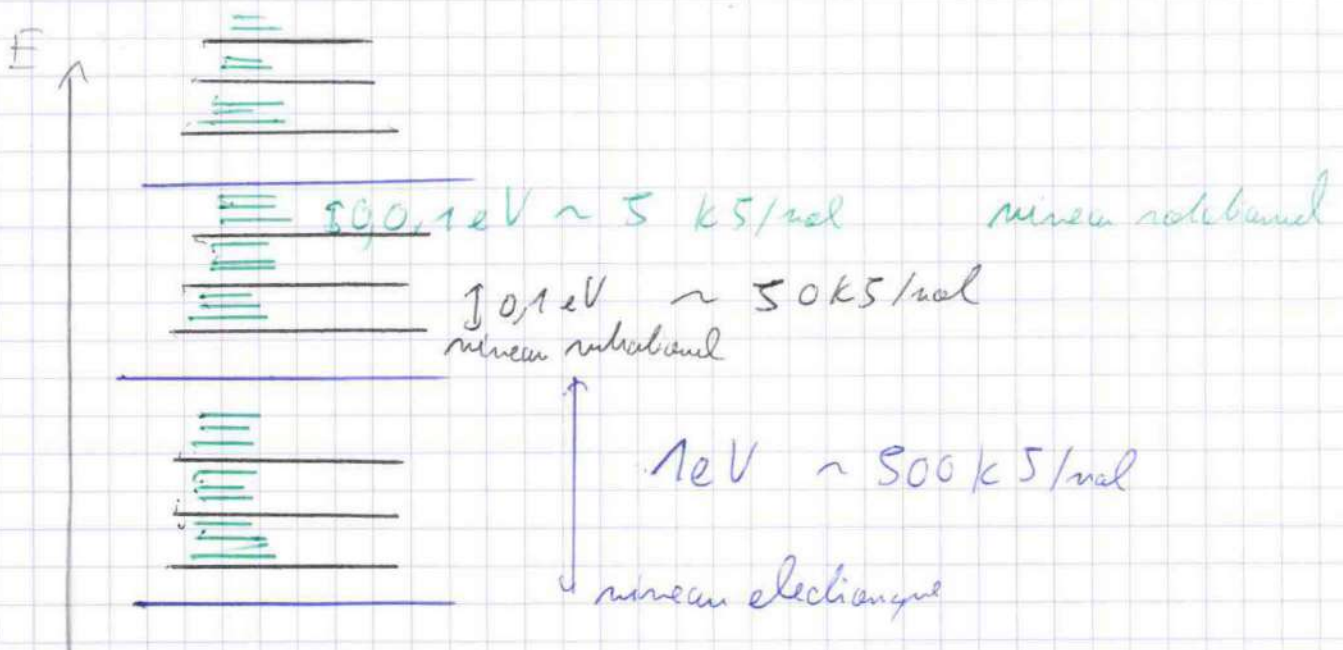


# Spectroscopies UV-visible et IR

Spectroscopie: étude des systèmes physico-chimiques par les propriétés spectrales des ondes électromagnétiques qu'ils émettent ou absorbent

- interactions lumière-matière pour rendre à différentes échelles:
- RMN → squelette carboné (agencement relatif)
  - IR → nature des fonctions → identité de liaison
  - UV-visible → niveaux électroniques

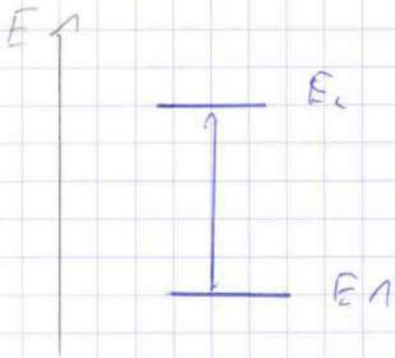
## Niveaux d'énergie d'un système moléculaire



## Spectroscopie UV-visible

↳ domaine de longueur  $200 - 400 \text{ nm}$   $E > 3 \text{ eV}$   
 $400 - 800 \text{ nm}$   $1,5 \leq E < 3 \text{ eV}$

↳ information recueillie: transition entre niveaux électroniques,

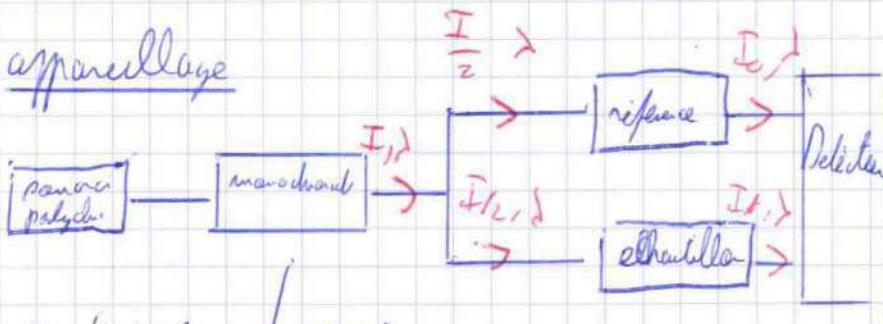


$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \rightarrow \text{pic absorbé}$$

Bande

- de fait de couplages vibrationnels / rotationnels
- effet Doppler (déplacement des pics)
- effet de Lorentz (largeur entre molécules  $\rightarrow$  limite la durée de vie de l'état excité  $\rightarrow$  incertitude d'Heisenberg  $\Delta E \neq 0$ )

$\hookrightarrow$  appareillage



UV : lampe de vapeur de D  $\hookrightarrow$  source réseau

visible : lampe de système-halogène

$\hookrightarrow$  cuves :

- PMMA ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ )
- verre ( $\lambda > 350 \text{ nm}$ )
- quartz ( $\lambda > 200 \text{ nm}$ )

• Rôle du blanc : prise en compte de l'absorption du solvant et des impuretés des cuves

• rôle d'un système M-faisceau : prise en compte de la variation de dépendance d'intensité de la lampe

## ↳ loi de BEER - LAMBERT

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$$

↳ (coefficient d'absorption molaire)

↳ caractéristique de l'espèce (de la transition sondée)

↳ dépend de  $\lambda$

↳ du solvant

fatiguée

## Limites de la loi de BEER - LAMBERT

↳  $A \leq 1$  (pas saturation de détecteurs)

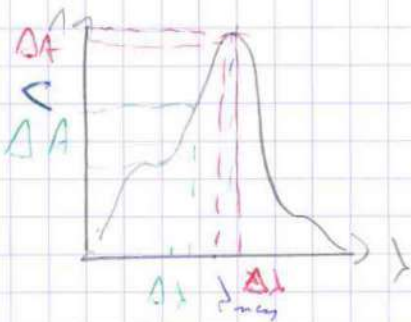
↳  $C$  suffisamment faible (pas d'interaction entre molécules)

↳ absence d'agréats (diffusion)

↳ absence de réaction photochimiques

↳ absence de corps lumineux

↳ aspects quantitatifs



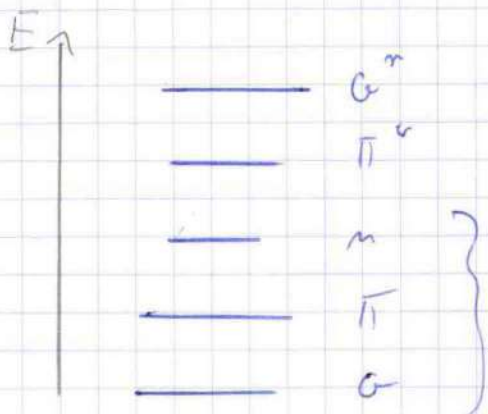
$A \lambda_{max}$  on minimise les incertitudes

↳ sensibilité maximale  $\frac{dA_{max}}{dc} = \epsilon_{max} l$

↳ incertitude sur  $\lambda \rightarrow$  incertitude sur  $A$   
 $\Delta \lambda \quad \Delta A$

↳ interprétation du coeff d'absorption molaire

↳ même du caractère autorisé (ou non) d'une transition électronique



Transitions :

•  $\sigma^r \leftarrow \sigma$   $\Delta E$  grand  $\rightarrow$  UV  
non accumulés

•  $\pi^r \leftarrow \pi$  ( $\lambda = 200 \text{ nm} \rightarrow \dots$ )

transition autorisée (spin et symétrie)  
 $\epsilon \sim 10^3 - 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

•  $\sigma^r \leftarrow n$   $\Delta E$  grand  
non accumulés

•  $\pi^r \leftarrow n$

transition interdite de symétrie  
autorisée de spin

$\epsilon \sim 10 - 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

### • Spectroscopie infrarouge

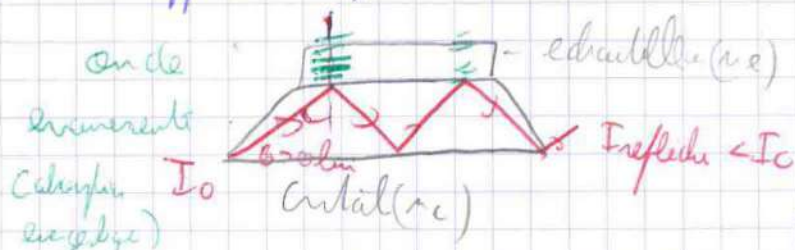
• domaine infrarouge proche ( $15000 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ )  
lointain ( $700 \text{ cm}^{-1} - 200 \text{ cm}^{-1}$ )

$\hookrightarrow$  analyse organique  $4000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 400 \text{ cm}^{-1}$

$4000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1500 \text{ cm}^{-1}$

hors de la zone des empreintes digitales

• appareillage ATR : spectroscopie infrarouge à réflectance totale atténuée



de tel sorte que  $n_e < n_c$

pour  $\theta \rightarrow \theta_{\text{lim}} = \arcsin\left(\frac{n_e}{n_c}\right)$

il n'y a plus de réflexion

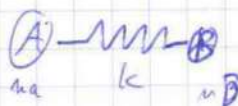
→ Comparaison de  $I_{ref}$  à  $I_0$  par un axe  $a'$

→ méthode non quantitative

• informations recueillies

↳ identification des groupes fonctionnels ( $\nu > 1500 \text{ cm}^{-1}$ )  
 ⇒ détermination du moment dipolaire  $\Delta\mu \neq 0$

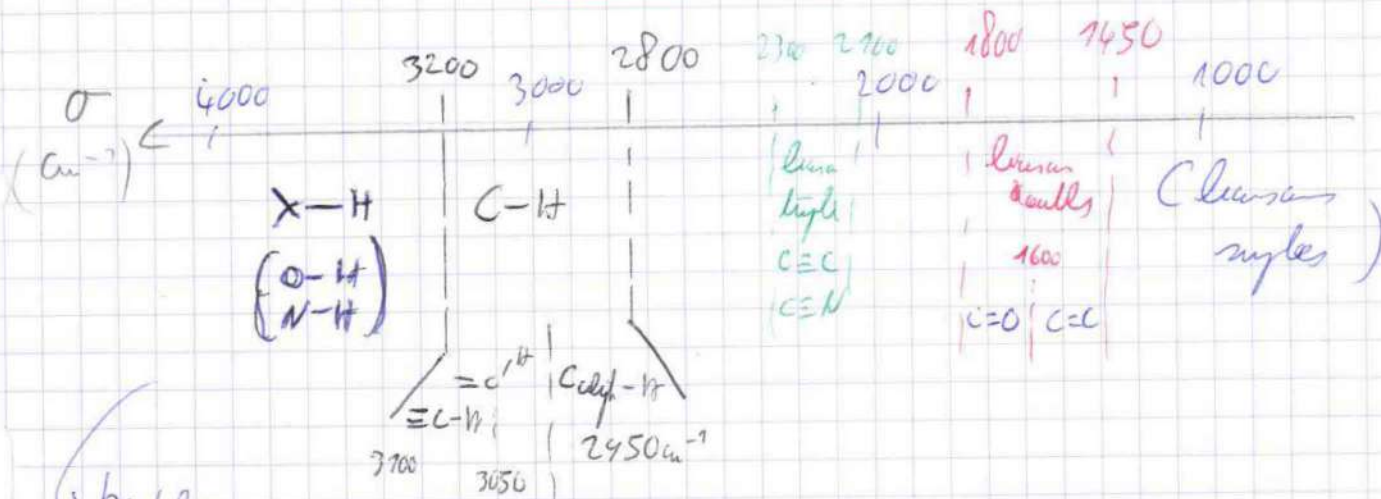
↳ interprétation des signaux



Loi de HOOKE

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

avec  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$

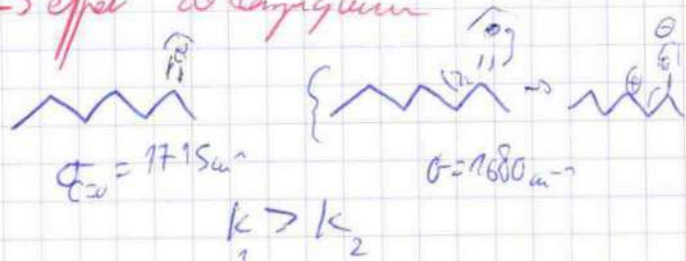


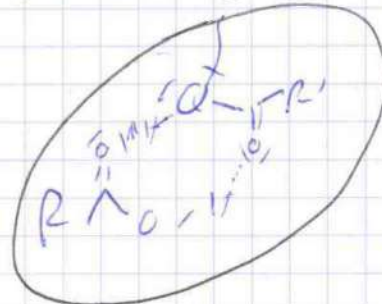
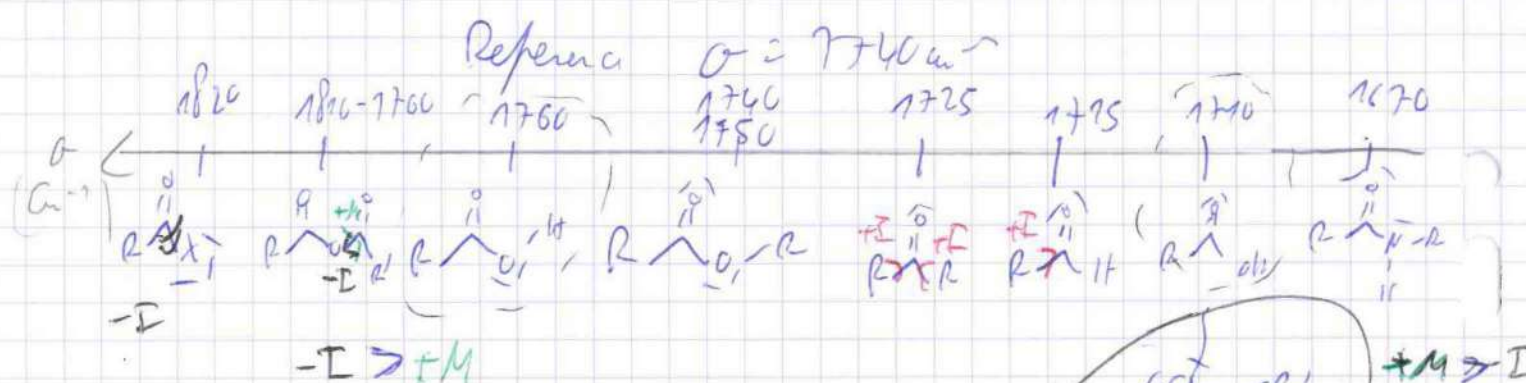
↳ bande large (phase condensée) → liaison H

↳ bande fine (phase gazeuse)

→ effet des liaisons H

→ effet de conjugaison





+M → I

Claves de cada carboxilato  
 → licencias +