

MC 8 : Spectrophotométrie IR, UV-Visible

Plan et transition

I- **Modèle spectrophotométrique**

A) Utilisation de la loi de Beer-Lambert pour un dosage

Cachau redox p. 395 : Dosage du Dakin (manip 353)

Phase de manip : **Dilution, spectre UV-VIS**

Note :

Tr : Pour un dosage, on caractérise la solution d'où la dépendance avec la concentration. Cependant, lors d'une analyse par spectroscopie infrarouge, on regarde le nombre d'onde de vibration qui est caractéristique de la liaison.

B) Mise en évidence de la loi de Hooke

Grüber p. 141 : Mise en évidence de la loi de Hooke (manip 247)

Phase de manip : **lancement de la pile et tracer de la courbe $i=f(E)$**

Note : A faire avec EtOH et acétone

Tr : Ces deux techniques permettent de caractériser des espèces et notamment d'étudier leur structure

II- **Détermination de structures à l'aide des techniques spectroscopiques**

A) Environnement géométrique d'un complexe **

Fosset p. 186 : Synthèse d'un complexe tétraédrique (manip 308)

Phase de manip : **Solution dans l'eau et spectre UV-VIS**

Note :

Tr : Dans cet exemple, on s'est intéressé à la géométrie du complexe, en supposant connu le site de coordination. L'étude de ceux-ci peut se faire par spectroscopie IR

B) Mise en évidence de la chimiosélectivité

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **Extraction, lavage + spectre IR**

Discours

Introduction :

- ◆ **Spectroscopie** = science basée sur l'étude de l'interaction rayonnement et matière
- ◆ **Spectrophotométrie** : rayonnement électromagnétique compris entre 180nm et 1100nm
- ◆ Spectromètre = appareil de mesure
- ◆ Le composé absorbe l'énergie => passage de l'état fondamental à un état excité, on s'intéresse :
 - Soit au **rayonnement absorbé** lors de l'excitation
 - Soit au **rayonnement émis** lors de la désexcitation
- ◆ Méthode d'analyse qualitative et quantitative
- ◆ Pour une absorption : $\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{élec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}}$
Avec $\Delta E_{\text{élec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$
- ◆ Absorption dû aux niveaux **électroniques** visible par une excitation UV-VIS
Absorption dû aux niveaux **vibrationnels** visible par une excitation en **infra-rouge**
⇒ Selon le type de rayonnement en excitation, on va pas s'intéresser aux mêmes phénomènes

Manip 1 :

- Source = **lampe à hydrogène** (de 200 à 400nm) et **lampe à tungstène** (> 350nm)
- Monochromateur
- Détecteur = **photomultiplicateur** => signal électrique prop à la quantité de photon reçue
- $A = \log(I_0 / I)$
- MnO_4^- : d^0
Transition par **transfert de charge métal-ligand**
- **Couplage vibronique** => plusieurs raies distinguables
- **Dakin** = antiseptique

Support : Loi de Beer-Lambert

Manip 2 :

- Source = **corps noir**
- Échantillon déposé sur un cristal (d'indice n_2 grand)
- **Réflexion à l'interface cristal/échantillon** => onde réfléchie et onde évanescente absorbée pendant l'**excitation des modes normaux de vibration de la molécule**
- On mesure I_R / I_0
- Molécule visible si **moment dipolaire non nul**
- Modes normaux : **élongation et déformation**
- Modélisation donnant la loi de Hooke : liaison = **oscillateur harmonique de raideur k**

Support : Loi de Hooke, structure des espèces analysées

Manip 3 :

- Co(II) : d^7
- Complexe **octaédrique** : **transition interdite** de symétrie => faible ϵ
- Complexe **tétraédrique** : **transition autorisée** de symétrie => fort ϵ
Élargissement possible de la bande : **couplage vibronique**
- $\Delta_T = 4/9 \Delta_O$

Support : Structure du bloc d pour octa et tétra

Manip 4 :

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- **NaBH₄** réduit sélectivement la **cétone**
- **SnCl₂** réduit sélectivement le **nitro**
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl₂ qui réagit**
- Attention SnCl₄ est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$
- IR pour distinguer les 2 fonctions :
Cétone à 1700 cm⁻¹
Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm⁻¹

Support : Réaction et équivalents

Conclusion :

On a vu 2 types de spectrophotométrie :

- La spectrophotométrie **IR** : étude des vibrations pour **l'analyse des liaisons chimiques** d'un composé
- La spectrophotométrie **UV** : étude des transitions électroniques pour **l'analyse quantitative d'une solution** et la mise en évidence d'espèce en solution

Ouverture : On peut aussi étudier **l'émission d'une molécule** par désexcitation qui donne des information sur la **photoluminescence**.

On peut aussi citer d'autres méthodes spectroscopiques tel que la **RMN**, technique utilisé en complément de l'IR en chimie