

Spectroscopie UV-Visible

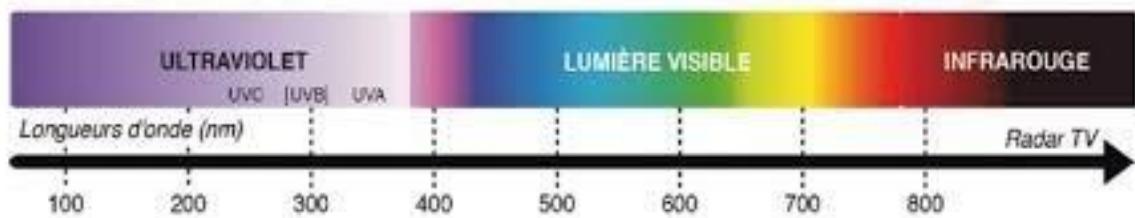
La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

1. Domaine UV-Visible

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm .



Pour les appareils usuels, les domaines utiles de longueur d'onde dans les domaines UV-Visible sont :

UV	Visible
$200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$	$400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$

2. Appareillage

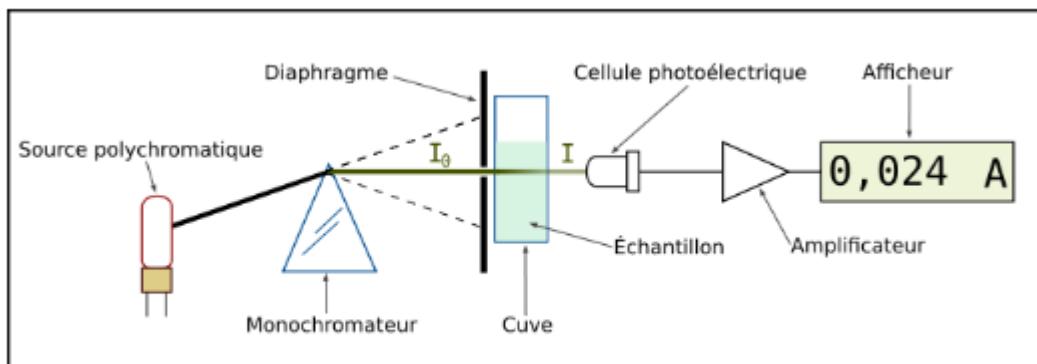


Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

➤ **Source de lumière monochromatique :**

- **Visible** : Lampe à incandescence à Tungstène et iodé.
- **UV** : Lampe à arc à Deutérium ou à Xenon , ou mercure.

➤ **Monochromateur (sélection de la longueur d'onde)**

- Prisme
- Réseau

➤ **Cuve**

- Visible : Verre
- UV : Quartz

➤ **Détecteur** = Photomultiplicateur ou photopiles

Les différentes configurations des spectromètres UV/VIS:

- ✓ Spectromètres à optique monofaisceau, de type monocanal.
- ✓ Appareils à optique inversée, de type multicanaux.
- ✓ Spectromètres à optique double faisceau (type séquentiel).

3. Principe de fonctionnement

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \epsilon l C$.



Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : absorbance autrefois appelée densité optique (**DO**) (sans unité)

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2)

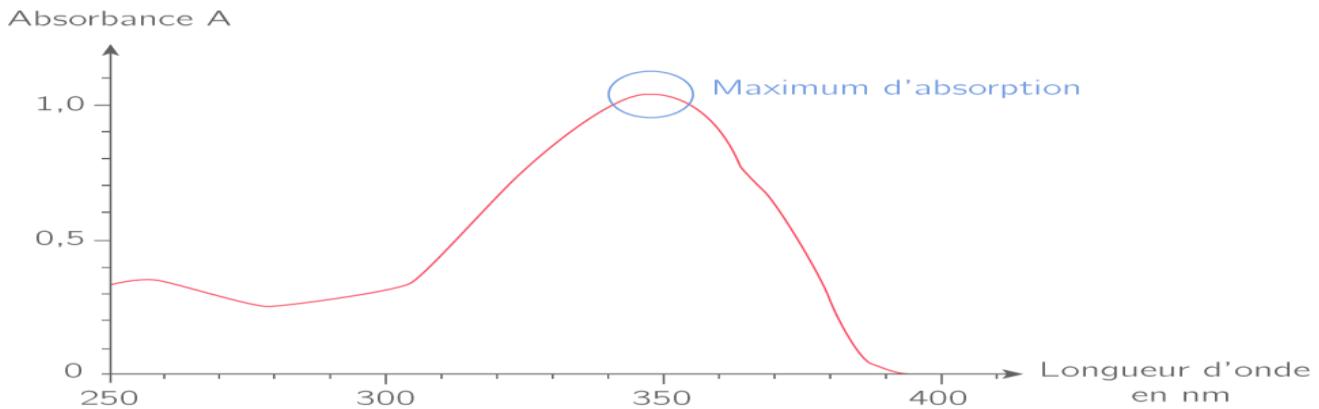
ε est le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. (ϵ est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l est la largeur (épaisseur) de cuve en cm

C est la concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

4. Allure du spectre d'absorption UV-visible : $A = f(\lambda)$

- Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (exprimée en nm).
- Bande caractérisée par position λ_{max} , son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} .



5. Absorbance:

L'absorbance provient de groupements chimiques appelés **chromophores**.

Les **chromophores** sont des molécules chimiques contenant dans leur structure des doubles liaisons conjuguées. un chromophore est un groupement fonctionnel qui peut donner une transition électronique.

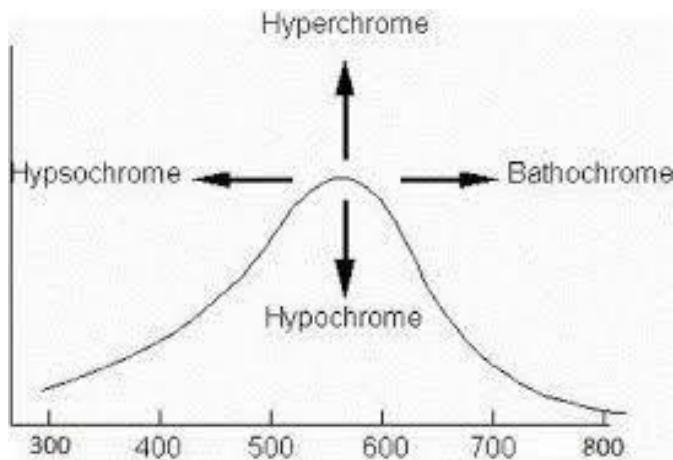
Les systèmes conjugués sont définis par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles ou par un système constitué d'une liaison double suivie d'une liaison simple lié à un atome portant un doublet d'électrons non lié.

Les électrons des doubles liaisons sont délocalisés à l'ensemble du chromophore et ils peuvent se déplacer le long de la molécule. La conséquence directe de cet effet est que le chromophore peut absorber des photons de certaines longueurs d'onde. Plus le nombre de doubles liaisons conjuguées est grand, plus la longueur d'onde d'absorption est décalée vers les grandes longueurs d'onde (vers le domaine de visible).

Les auxochromes: Un auxochrome est constitué d'un groupement d'atomes situés au voisinage direct du chromophore, et qui intervient alors sur la délocalisation électronique de celui-ci. Les auxochromes sont capables de modifier la longueur d'onde λ_{max} absorbée par le chromophore, ainsi que la valeur de l'absorbance correspondante.

On peut citer plusieurs effets :

- Effet bathochrome : Augmentation de λ_{max}
- Effet hypsochrome : Diminution de λ_{max}
- Effet hyperchrome : Augmentation de l'absorbance.
- Effet hypochrone : Diminution de l'absorbance.



Remarque :

- ✓ Une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quelque soit λ .
- ✓ les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$).
- ✓ les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda < 400 \text{ nm}$)

6. Applications de la spectroscopie uv-visible

✓ Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés.

✓ Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament.
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique.

✓ **Autres applications**

D'autres applications sont connues pour le Contrôle Qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires...

