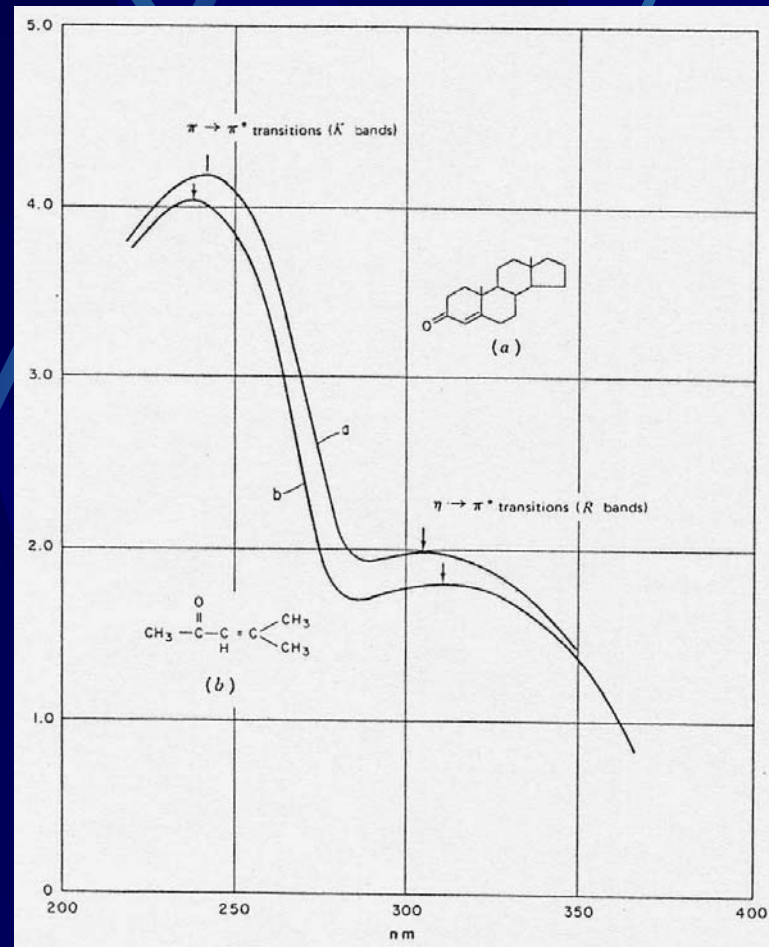




# **Spectrophotométrie UV-Visible**

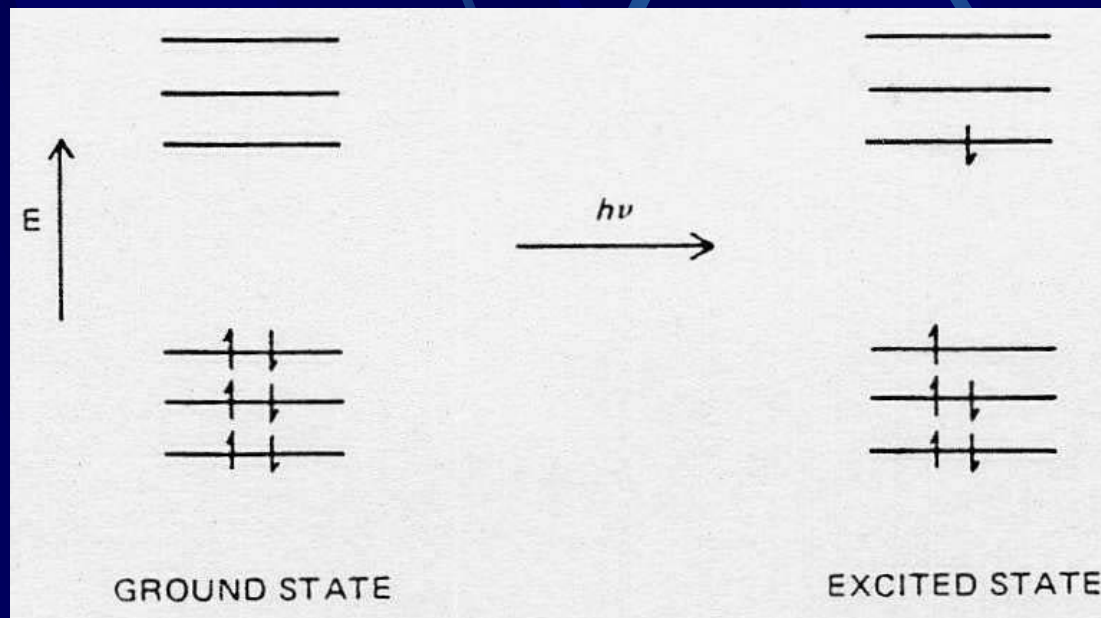
# Domaine UV-Visible

- Domaine du spectre ultraviolet utilisé en analyse : 190-400 nm.
- Domaine du spectre visible : 400-750 nm.
- Domaines complémentaires.



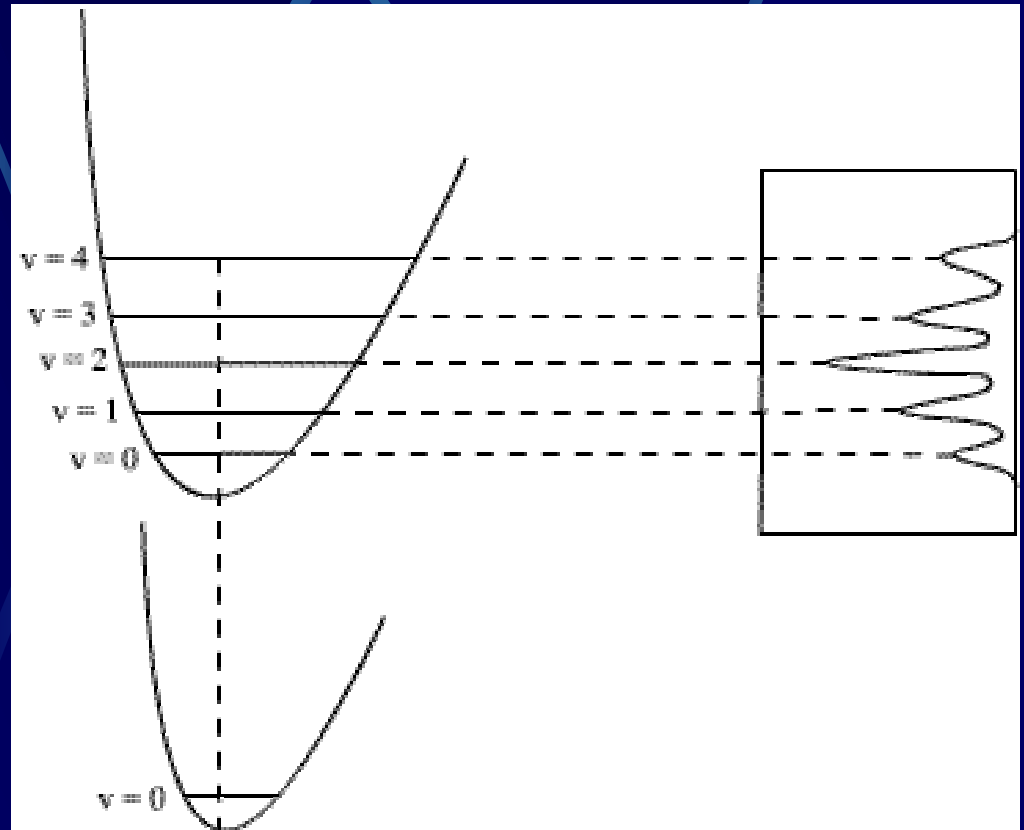
# Processus d'absorption

- Spectroscopie d'absorption :  
fondamental → excité



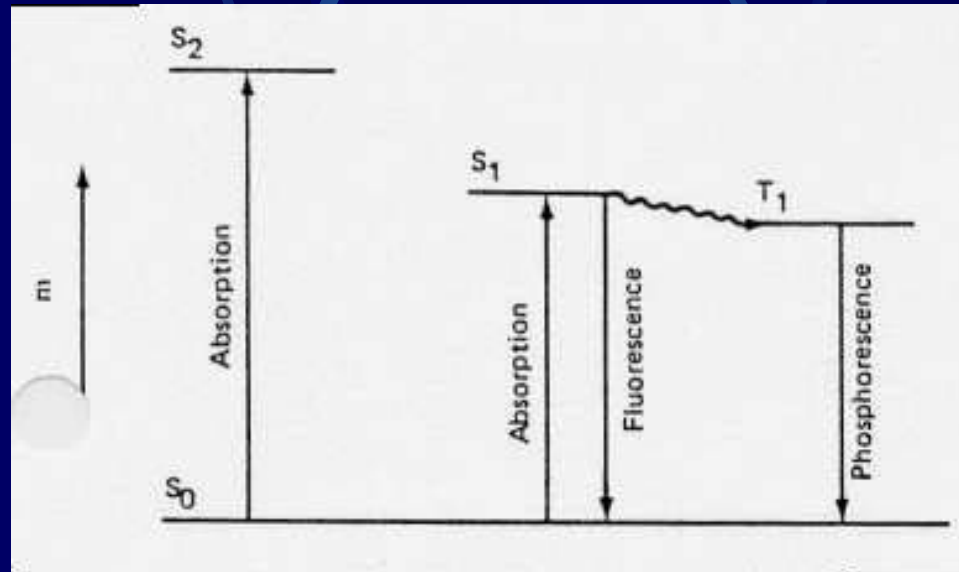
# Structures vibrationnelles

- Présentes sur certains spectres (aromatiques)



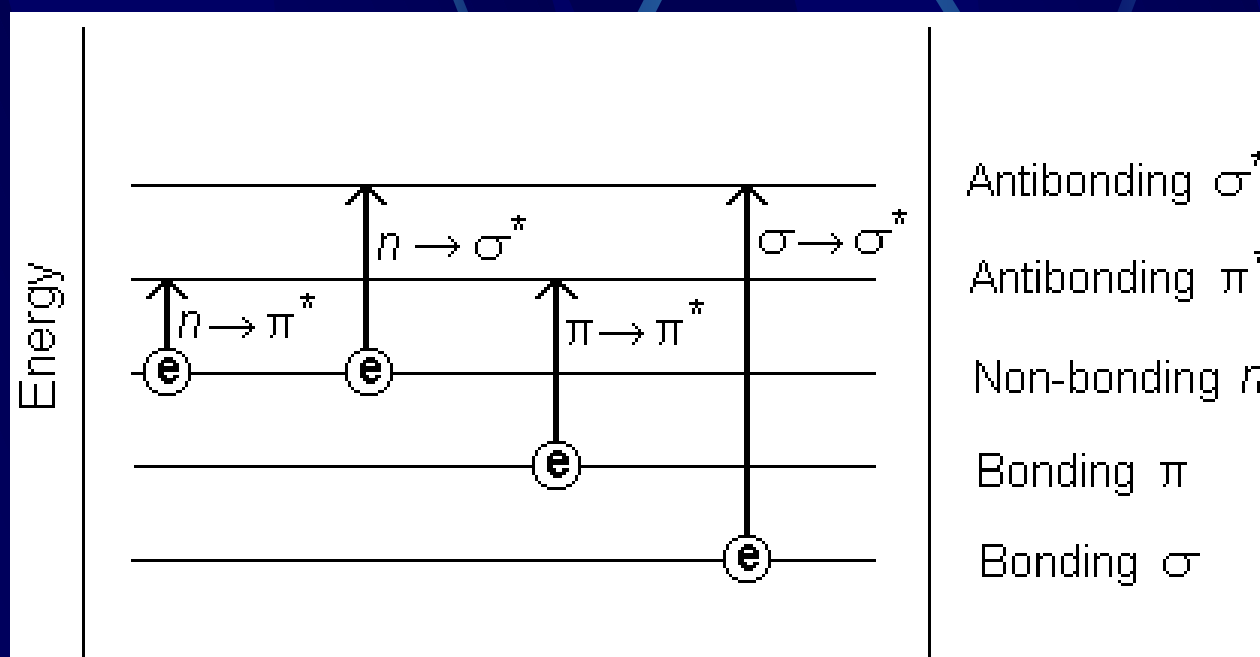
# Phénomènes d'émission

- Fluorescence
- Phosphorescence
- Phénomènes parasites en spectrophotométrie UV-Visible

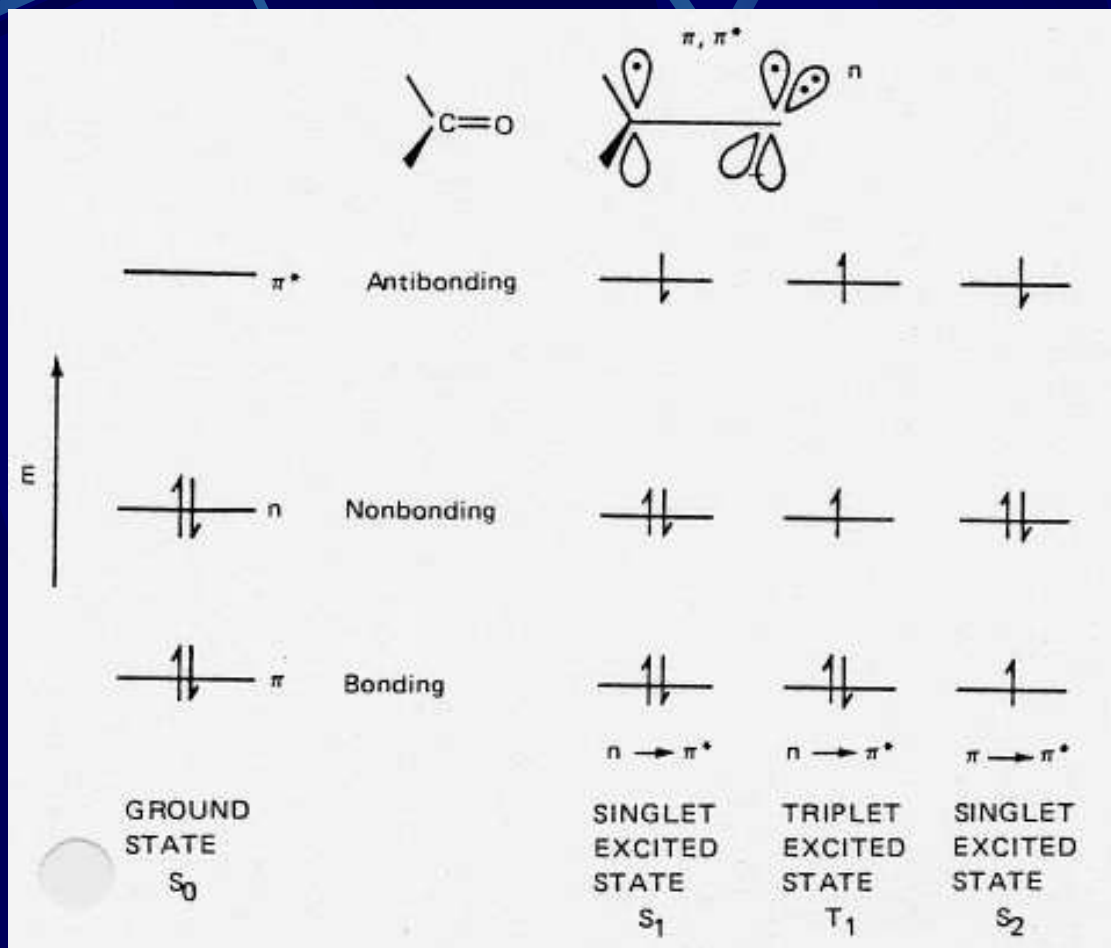


# Les différentes transitions

- DOM (diagramme d'orbitales moléculaires) :  
prévision des transitions possibles



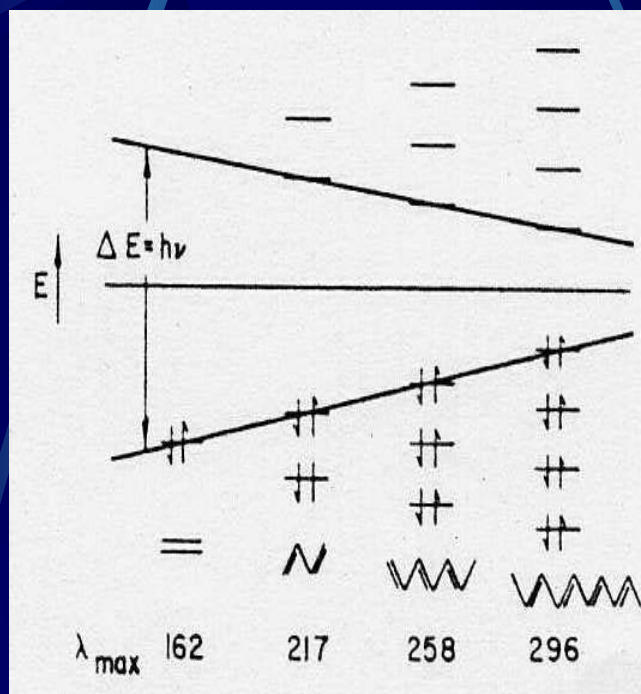
# Cas de la liaison carbonyle





# Lien structure / spectre

## Importance de la conjugaison



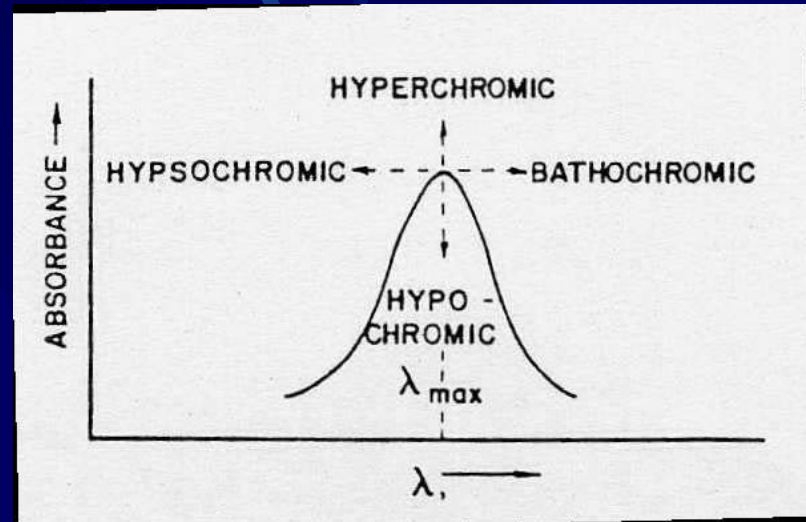
Compound	Solvent	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (liter mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Ethylene	vapor	162	10,000
cis-2-Butene	vapor	174	—
trans-2-Butene	vapor	178	13,000
1-Hexene	vapor	177	12,000
	hexane	179	—
Allyl alcohol	hexane	189	7,600
Cyclohexene	vapor	176	8,000
	cyclohexane	183.5	6,800
Cholest-4-ene	cyclohexane	193	10,000
1,5-Hexadiene	vapor	178	26,000
1,3-Butadiene	vapor	210	—
	hexane	217	21,000
1,3,5-Hexatriene	isooctane	268	43,000
1,3,5,7-Octatetraene	cyclohexane	304	—
1,3,5,7,9-Decapentaene	isooctane	334	121,000
1,3,5,7,9,11-Dodecahexaene	isooctane	364	138,000

A. J. Merer and R. S. Mulliken, *Chem. Rev.*, 63, 639 (1969).



# Terminologie utilisée en UV-visible

- **Chromophore.** Groupement insaturé responsable de l'absorption.
- **Auxochrome.** Groupement lié à un chromophore qui modifie  $\lambda$  et  $I_{\max}$ .
- **Effet bathochromique.**  $\lambda$  augmente. (contraire = hypsochromique).
- **Effet hyperchromique.**  $A$  augmente (contraire = hypochromique).



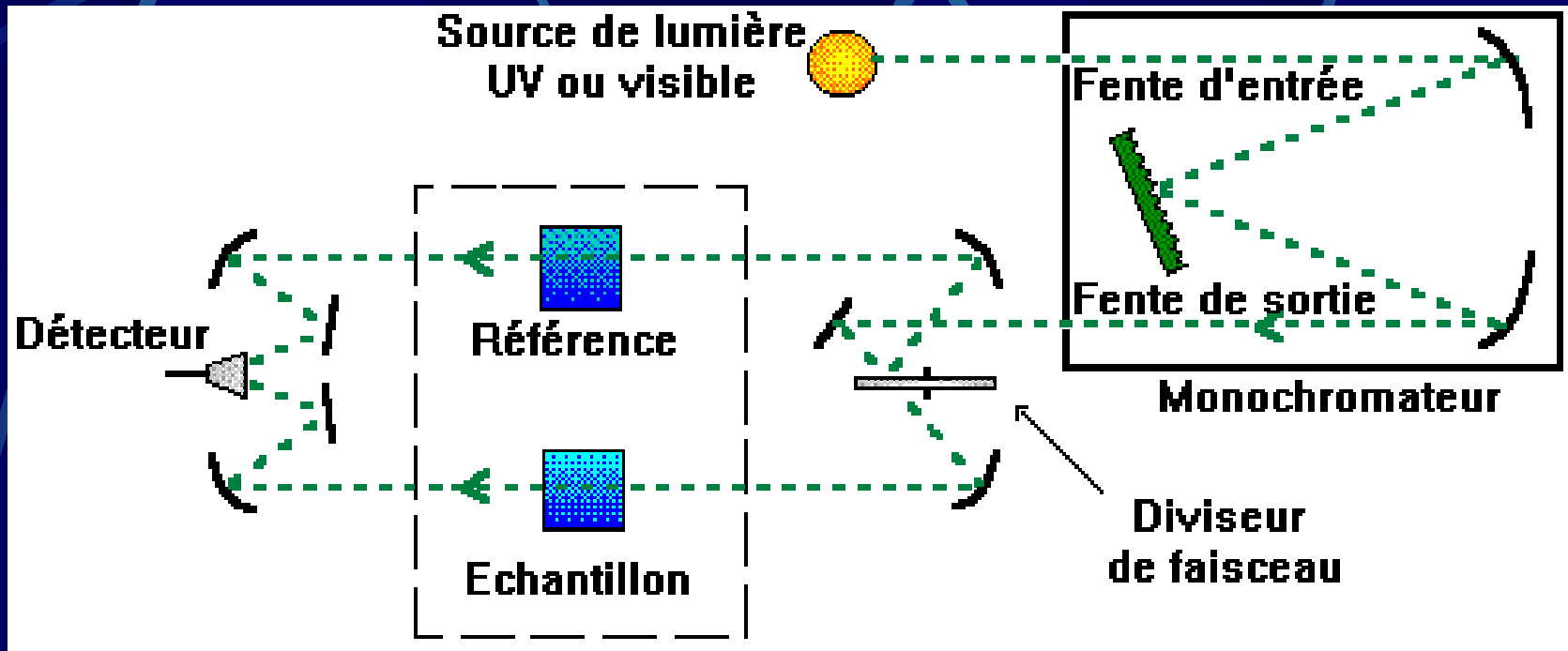


# **Instrumentation**

# Principe du spectrophotomètre

- Systèmes mono-faisceau
- Systèmes bi-faisceaux

# Principe du spectrophotomètre



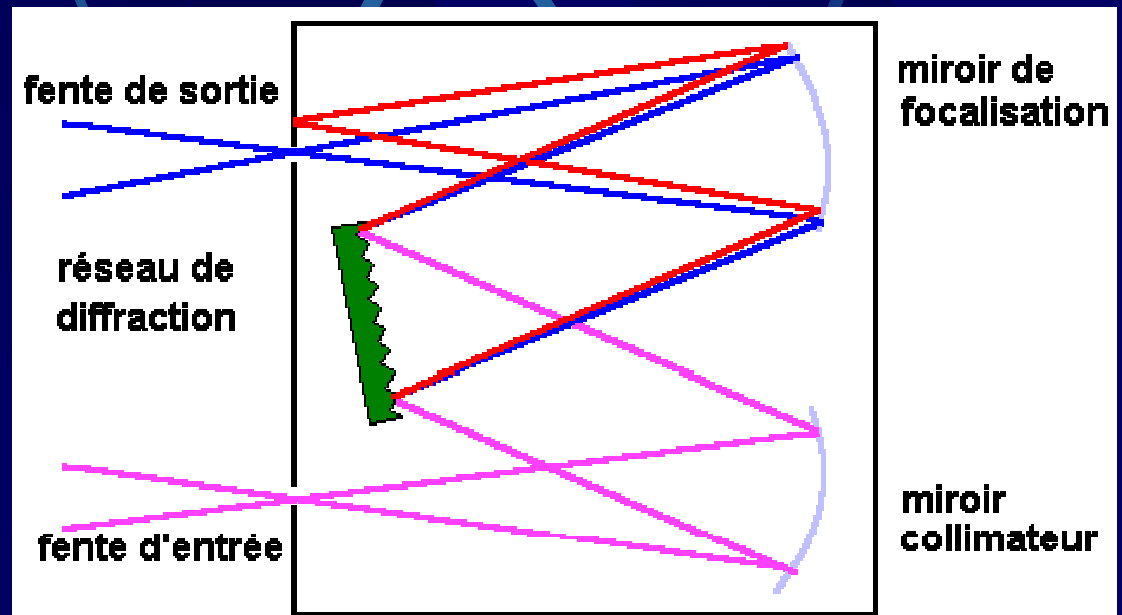
# Source lumineuse

- Lampe à décharge au deutérium : 190-400 nm, maximum d'émission à 652 nm.
- Lampe à filament de tungstène : 350 à 800 nm.
- Lampe à décharge au xénon : UV et visible. Très intense, flash lors de la mesure.



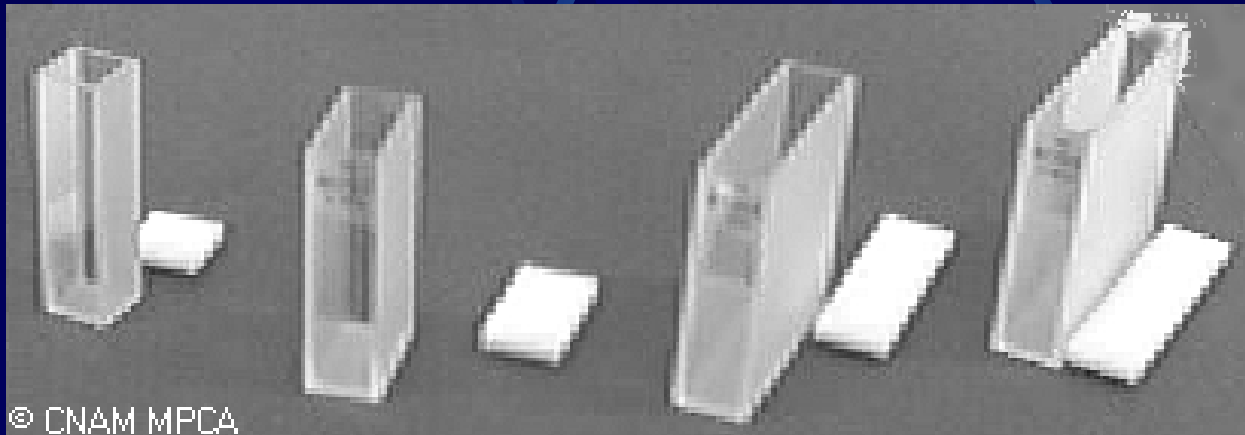
# Monochromateur

- Prisme, réseau ou filtre coloré : système dispersif / fente d'entrée / fente de sortie.



# Cuves

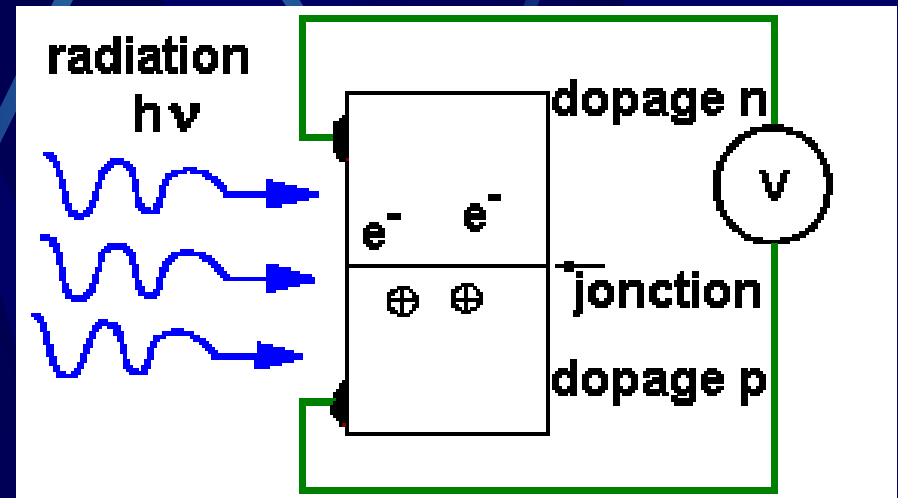
- Contient soit l'échantillon soit la solution de référence.
- Longueur définie : 5, 10, 20, 40 ou 50 mm.
- Doit être transparente aux radiations du domaine d'étude.
  - En UV : les cuves en quartz, ni en verre ni en plastique.





# Détecteur : photodiode

- Semi-conducteur.
- Un photon transfère un électron de la bande de valence (niveau bas) vers la bande de conduction (niveau haut) ; création d'une paire électron - trou.
- Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue.

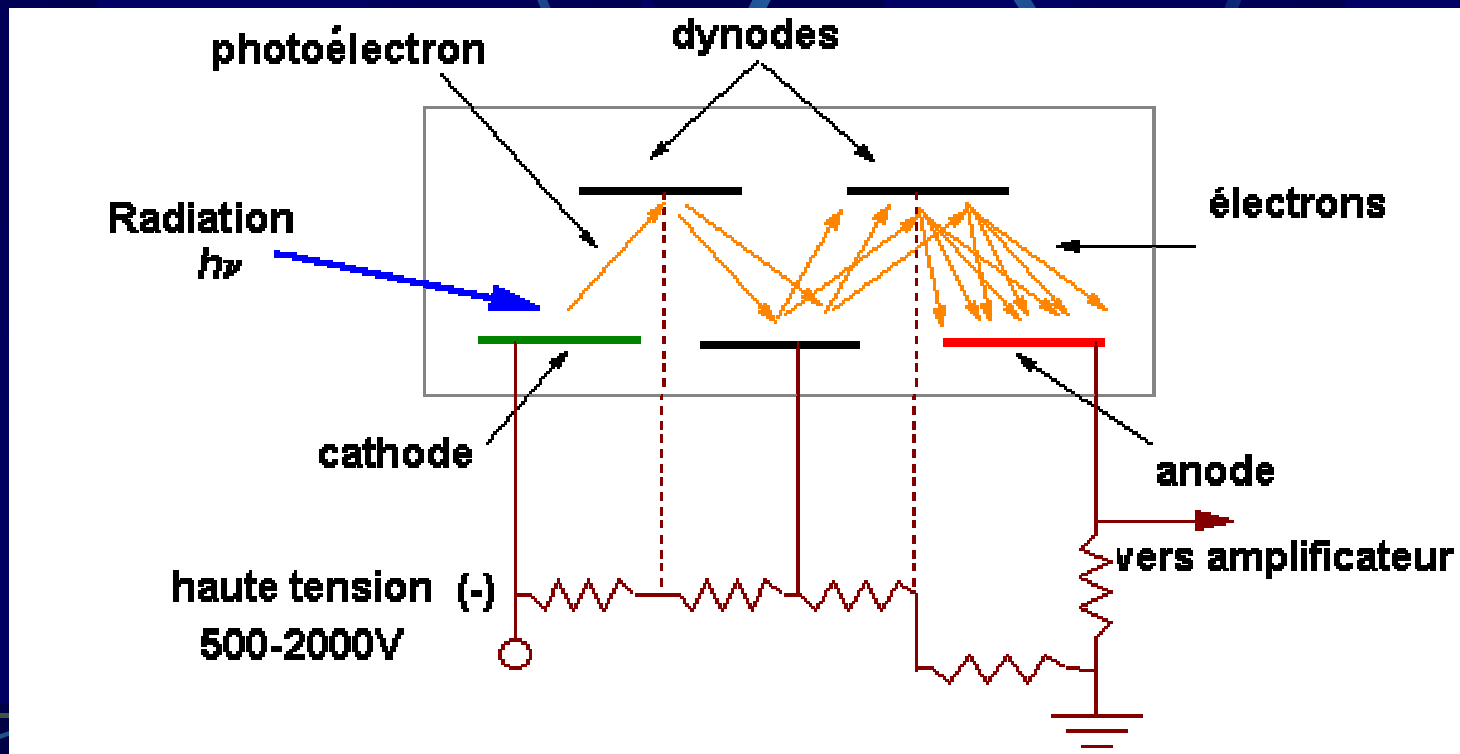


# Détecteur : barrette de diodes

- Permet une **mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre**.
- Barrette CCD : alignement de photodiodes de petites dimensions ( $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ ) : intégrateur de lumière.
- Charge d'une photodiode proportionnelle à l'exposition (produit éclairement par temps de pose), et dépend de la longueur d'onde.
- A la fin du temps de pose, le contenu des capteurs est transféré dans un registre analogique à décalage et une nouvelle pose commence.
- Permet un tracé très rapide de spectres d'absorption.

# Photomultiplicateur

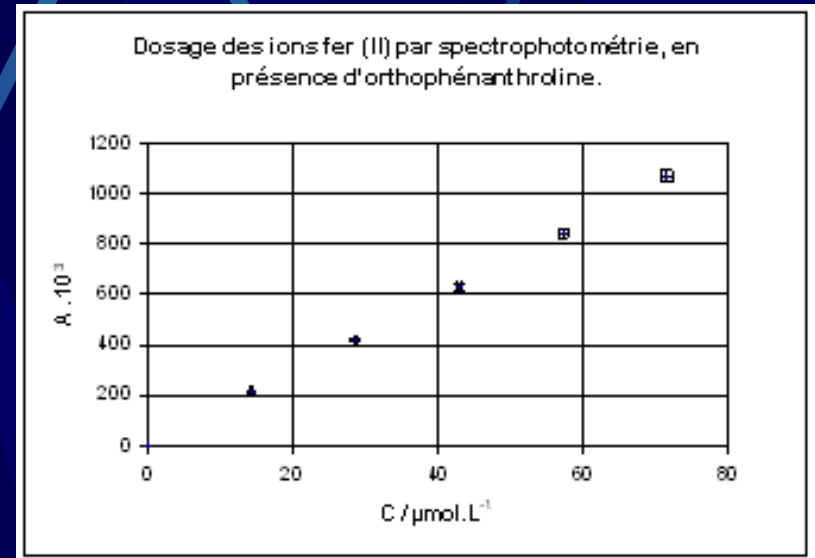
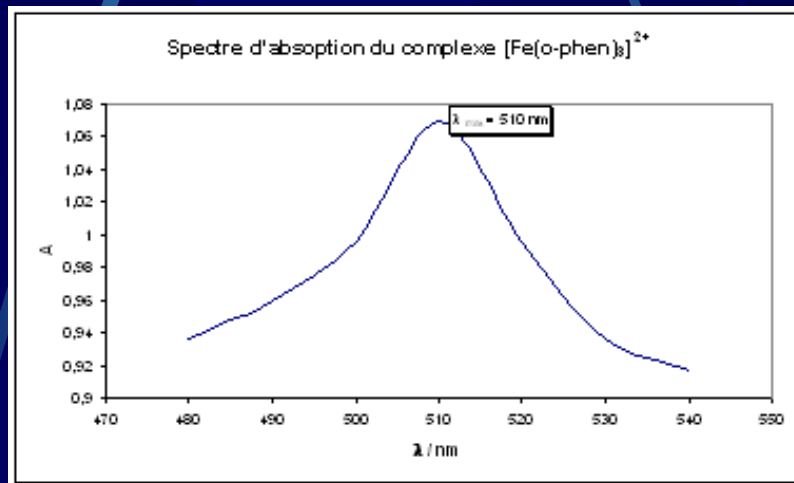
- Photon arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique.
- Electron accéléré vers une seconde électrode (dynode, un potentiel supérieur).
- Energie de l'électron incident permet d'arracher d'autres électrons : effet multiplicatif. (1 photon  $\rightarrow$  100 électrons sur l'anode)



# **Spectrophotométrie**

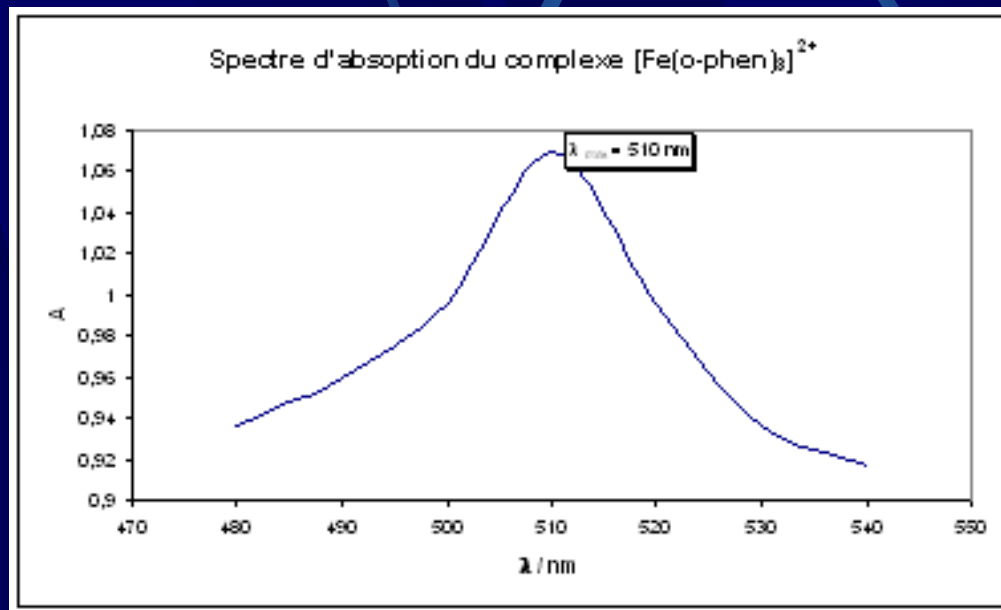
- **UV-Visible en chimie analytique**

# Dosages absorptiométriques en UV-Visible



# Dosage spectro. UV-Vis.

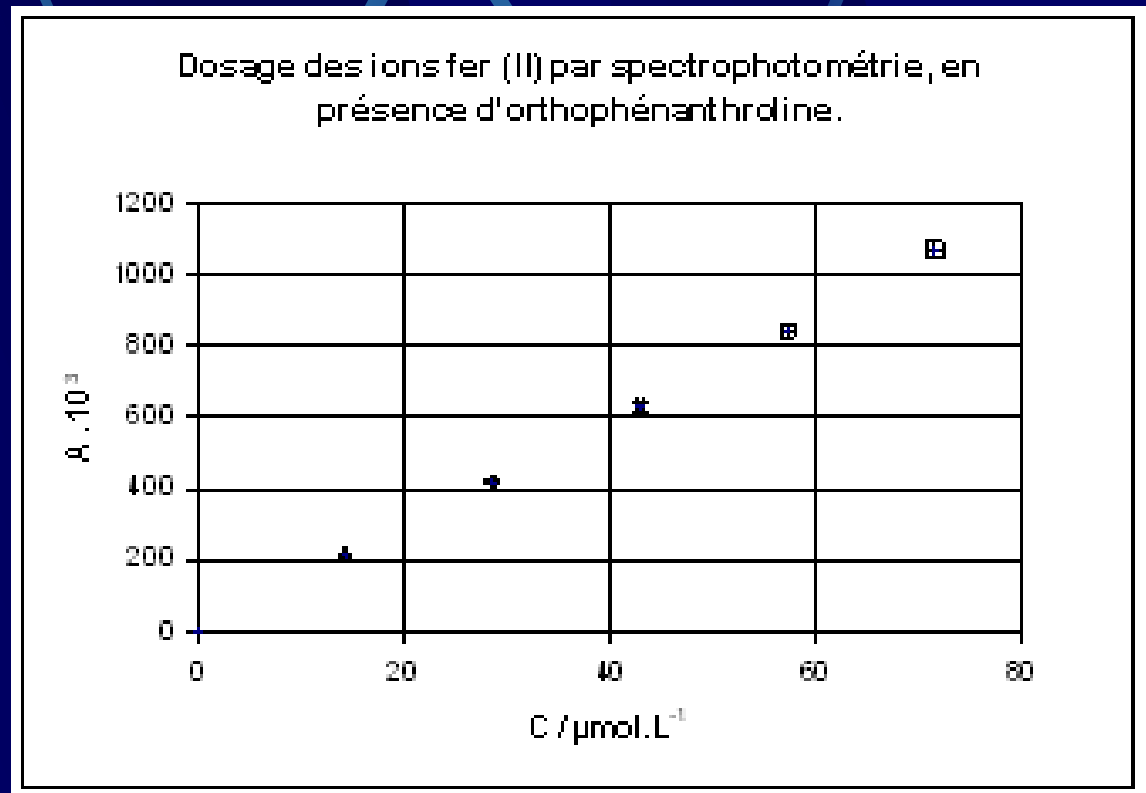
- Détermination de  $\lambda_{\text{travail}}$ .
- Si la solution absorbe peu :  $\lambda_{\text{travail}} = \lambda_{\text{max}}$ .



# Dosage spectro. UV-Vis.

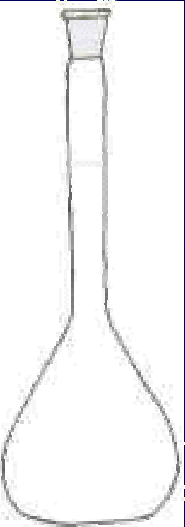
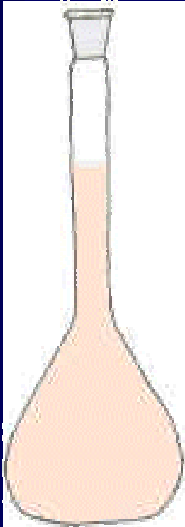
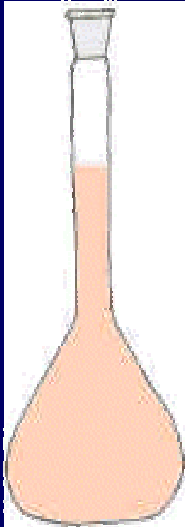
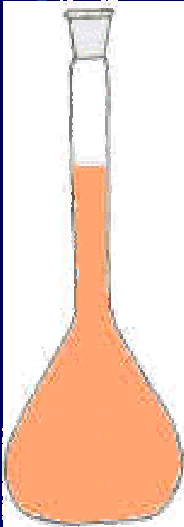

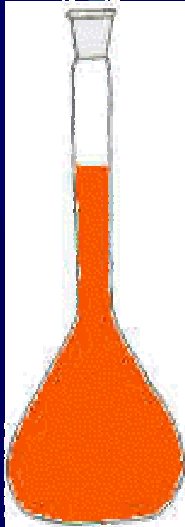
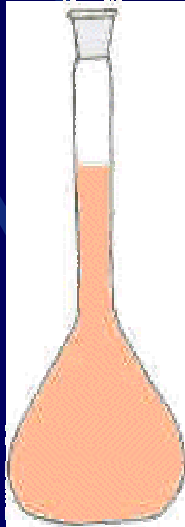
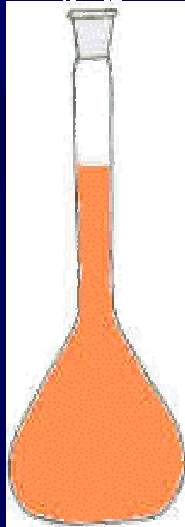
- Tracé de la gamme d'étalonnage (ou gamme des ajouts dosés)

- Animation





# Gamme colorimétrique

Fiole 0	Fiole 1	Fiole 2	Fiole 3	Fiole 4	Fiole 5	Fiole x	Fiole y
							

# Exploitations des données

- Gamme d'étalonnage

- Méthode des ajouts dosés

# Etudes cinétiques par spectro. UV-Vis.

- Suivi de l'absorbance en fonction du temps
- Conversion en profil de concentration ou de quantité de matière

