

CHAPITRE 5 : SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET-VISIBLE (UV/VIS)

5.1. Principe

Cette spectroscopie fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$

Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$

5.2. Absorption UV-VIS

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes. Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, c'est l'effet bathochrome, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet hypsochrome. Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet hyperchrome. Si elle est diminuée, il y a un effet hypochrome.

Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il y a transition électronique depuis l'orbitale moléculaire liante ou non liante remplie vers l'orbitale moléculaire antiliante non remplie. On obtient ainsi un spectre électronique.

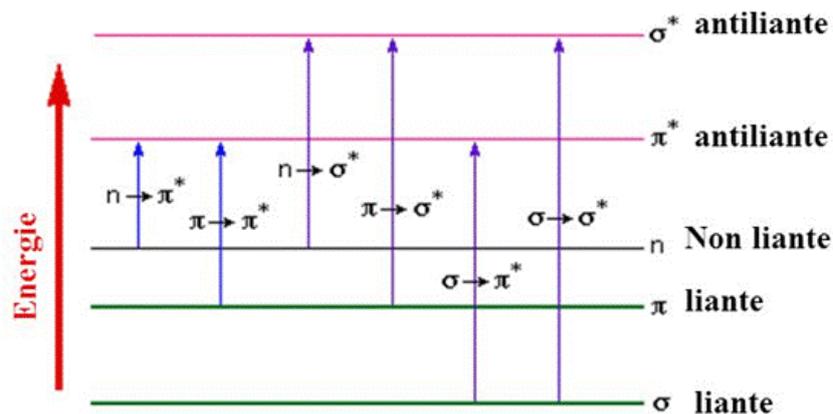


Figure 5.1 : Transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires

Les liaisons σ organiques sont caractérisées par un grand écart d'énergie entre les orbitales liantes et antiliantes. Pour exciter les électrons de telles liaisons, il faut une radiation dont la longueur d'onde se situe bien en dessous de 200nm. C'est pourquoi cette technique est plutôt utilisée pour étudier les systèmes π lesquels les orbitales remplies et non remplies sont beaucoup plus proches en énergie. L'excitation électronique conduit à des transitions π vers

π^* . Mais il est encore plus facile d'exciter des électrons non liants (n) vers des états plus élevés en énergie : transition n vers π^* . Ces transitions se manifestent par des pics d'absorption.

5.3. Spectrographie d'absorption UV-VIS : mise en œuvre expérimentale

Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée. Selon la loi de Beer, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. Les échantillons sont dissous dans des solvants qui n'absorbent pas dans la région spectrale examinée (éthanol, méthanol,...). La longueur d'onde est réglée en fonction de la substance que l'on étudie.

Le spectrophotomètre UV comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour mesurer dans le spectre visible et/ ou lumière UV. La lampe UV est généralement de type deutérium, la lampe visible est généralement de type halogène, il existe également des spectrophotomètres à lampe xénon.
- Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution étudiée.
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante.
- Un porte cuve pouvant permettre le maintien à température souhaitée de la solution à analyser, cette température est maintenue par un circuit d'eau ou un effet Peltier.
- Une cuve transparente dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuves, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV). Le solvant utilisé n'étant pas toujours transparent, il est obligatoire de réaliser un blanc ou témoin de compensation, c'est-à-dire une mise à zéro du dispositif, en ne plaçant que le solvant utilisé dans la cuve avant la première mesure, et ce pour chaque longueur d'onde étudiée.
- Une cellule photoélectrique, restituant un courant proportionnel au nombre de photons reçus. Sur des modèles récents, le détecteur unique de type photodiode est parfois remplacé par une barrette CCD, ou une barrette de diode.
- Un détecteur électronique dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

5.4. Utilisation de la spectroscopie UV-Visible

La spectrographie UV est utilisée en analyse structurale pour mettre en évidence la présence de certains groupes chromophores ou pour la recherche d l'étendue de la conjugaison électronique, mais il y a beaucoup d'autres applications. Elle est utilisée pour des analyses quantitatives dans la détermination d'une concentration (dosage spectrophotométriques) ou de la cinétique d'une transformation chimique.

Exemples d'activités :

- Dosages spectrophotométriques.
- Suivi d'une réaction lente par spectrophotométrie.
- Relation λ_{\max} d'absorption /couleur.
- Détermination d'une grandeur thermodynamique.