

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS – Sétif 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie

POLYCOPIÉ DE COURS

Techniques d'Analyse Physico-Chimique II

Deuxième Année Licence Chimie

Préparé par

Dr Yacine NOUAR

Maitre de Conférences B, à L'UFA-Sétif 1

Année universitaire : 2018/2019

AVANT PROPOS

La chimie analytique peut être définie comme l'étude des méthodes physiques et chimiques de l'analyse chimique. D'ailleurs, l'Encyclopaedia Universalis définit la chimie analytique comme suit :

« La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer ».

Le présent cours s'adresse aux étudiants en Deuxième Année Licence Chimie. Il couvre en six chapitres les bases de la spectroscopie. Ce module s'inscrit dans le domaine des « Techniques d'analyse physico-chimique » qui fait partie de la chimie analytique, discipline se situant à la base de tout domaine faisant intervenir des analyses qualitatives et/ou quantitatives. Par ailleurs, il constitue un approfondissement des connaissances acquises en structure de la matière et la chimie organique au cours de la première et la deuxième année LMD.

L'objectif réel de cet enseignement est de maîtriser les techniques d'analyses physico-chimiques. En effet, l'étudiant sera en mesure de faire appel à tous les connaissances de l'atomistique et les interprétations nécessaires à la bonne compréhension des différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Il lui permettra par ailleurs, de découvrir la spectroscopie et d'acquérir une base solide afin de comprendre les techniques les plus usuelles d'identification des composés chimiques en général, et exploitation de spectres pour identifier les mécanismes réactionnels, et spécifiquement des molécules organiques.

En outre, ce cours permet de voir comment réaliser quelques réactions déjà étudiées (ou qui le seront) en chimie fondamentale, donc sur un plan théorique, cela devrait lui faire prendre conscience du fait que les techniques d'analyses ne constituent pas un domaine différent de celui de la chimie fondamentale, mais plutôt un complément indispensable de cette dernière. Cette complémentarité des aspects théoriques et pratiques sera renforcée par les réponses à certaines questions posées à la fin de chaque conférence et/ou en travaux dirigés.

Nous espérons que ce manuel remplira les objectifs fixés.

Dr NOUAR

nouar-y@univ-setif.dz

Table de Matière**AVANT PROPOS**

GENERALITES	1
--------------------	----------

INTRODUCTION AUX METHODES SPECTRALES	3
---	----------

TECHNIQUES MOLECULAIRES

LA SPECTROSCOPIE DANS L'ULTRA-VIOLET ET LE VISIBLE	9
---	----------

LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	21
------------------------------------	-----------

LA SPECTROMETRIE DE MASSE	31
----------------------------------	-----------

LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	43
---	-----------

TECHNIQUES ATOMIQUES

LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION ATOMIQUES	54
--	-----------

ANNEXES DES SPECTROSCOPIES	66
-----------------------------------	-----------

REFERENCES	72
-------------------	-----------

CANEVA DU MODULE (D224)	73
--------------------------------	-----------

GENERALITES

GENERALITES

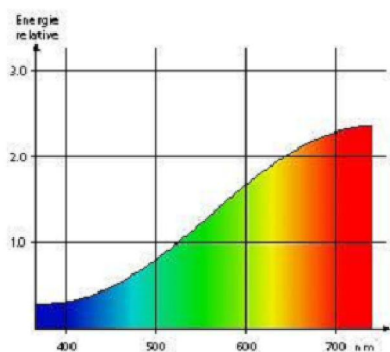
Dans ce cours, nous allons étudier les différentes interactions qui peuvent exister entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Plus spécifiquement, nous allons voir comme il est possible d'interpréter les résultats de cette interaction pour en déduire des informations quant à la structure atomique et moléculaire de la matière irradiée et/ou pour doser cette matière.

Terminologie : Spectre, spectroscopie et spectrométrie

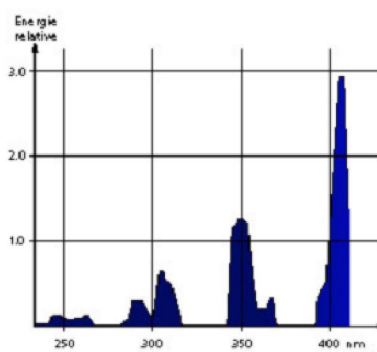
La spectroscopie est l'étude du spectre électromagnétique d'un phénomène, visuellement (d'où le suffixe **-scopie**). Depuis un certain temps, maintenant, l'œil a été remplacé par différents types de détecteurs photoélectriques, moins subjectifs et il convient alors de parler de spectrométrie (le suffixe **-métrie** indiquant que l'on effectue une mesure et non une simple appréciation du phénomène). Dans de nombreux cas, il convient donc de remplacer le terme « **spectroscopie** », par le terme plus exact de « **spectrométrie** » toutefois, les vieilles habitudes ayant la vie dure, il est courant de faire l'amalgame entre ces deux termes. Quoiqu'il en soit, il nous reste à définir le **spectre**. Il s'agit de la distribution en énergie, puissance, intensité, absorbance, transmission, etc (signal en général) en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. On distingue 3 types de spectres :

- ❖ **Les spectres continus**, pour lesquels il existe un « signal » pour chaque longueur d'onde (ou fréquence).
- ❖ **Les spectres discontinus**, ou spectres de raies, ou encore spectres discrets, qui ne disposent d'un signal que pour certaines fréquences (longueurs d'onde) spécifiques, caractéristique de la matière irradiante ou irradiée.
- ❖ **Les spectres combinés** qui sont constitués d'une superposition d'un spectre continu et d'un spectre discret.

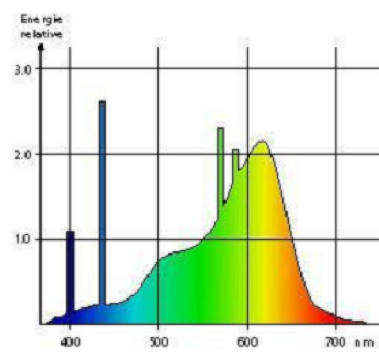
Les différents types de spectres



Les spectres continus



Les spectres discontinus



Les spectres combinés

Émission et absorption

Il peut se produire des échanges énergétiques entre la matière et un rayonnement dans deux sens : - Émission : dans certaines conditions, la matière peut émettre du rayonnement. C'est le cas, par exemple, de toutes les sources lumineuses : soleil, ampoule à incandescence, flammes, tubes « fluos », vers luisants, etc. - Absorption : l'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière. L'échauffement d'un objet au soleil, l'absorption des rayons X par les parties denses de notre corps, le phénomène de la couleur,... en sont autant d'exemples. Cette absorption peut avoir des effets chimiques en déclenchant des réactions chimiques.

L'expérience montre que les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une excitation. Celle-ci peut se réaliser par chauffage (**exp:** flamme jaune en présence de chlorure de sodium) ou par l'action d'un champ électrique (ex. : décharge dans un gaz). Les spectres obtenus à partir des rayonnements ainsi provoqués sont des spectres de raies. Ils comportent un ensemble de fréquences, caractéristiques de chaque élément. L'analyse des spectres d'émission peut donc constituer une méthode d'analyse chimique. Les métaux s'y prêtent particulièrement bien, et c'est une méthode d'analyse des alliages. C'est aussi en analysant la lumière reçue des étoiles que l'on peut savoir quels éléments chimiques y sont présents. Les fréquences caractéristiques de chaque élément sont strictement invariables et on les utilise parfois comme étalon pour la définition de certaines unités.

Le mètre, par exemple, est défini comme la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide d'une raie émise par le nucléide ^{86}Kr . La seconde, est définie comme la durée de 9 192 631 770 vibrations pour l'une des raies émises par le nucléide ^{133}Cs .

INTRODUCTION AUX METHODES SPECTRALES

INTRODUCTION AUX METHODES SPECTRALES

Les spectroscopies sont les méthodes analytiques utilisées pour l'identification des molécules (en chimie organique). L'énergie apportée par l'onde électromagnétique permet le passage de la molécule, d'un état stable à un état excité. Lorsque l'énergie apportée correspond à l'énergie nécessaire au passage à l'état excité, la longueur d'onde est absorbée. Seules ces longueurs d'onde sont absorbées, les autres sont transmises.

1. Spectre de l'hydrogène (Formule de BALMER)

Le spectre de l'hydrogène, produit à l'aide d'un tube **Geissler**, comprend 9 raies : 4 dans le visible (rouge, bleu, indigo, violacé) et 5 dans l'ultraviolet proche.

Après avoir mesuré les longueurs d'ondes de ces 9 raies, **BALMER** montre que les valeurs expérimentales peuvent être obtenues, par calcul, à l'aide d'une formule qu'il établit. Cette formule de BALMER, maintenant écrite en fonction des nombres d'onde σ est la suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Où : R_H = Constante Rydberg $R_H = 109677,7 \text{ cm}^{-1} \approx 1,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

n, m : sont des nombre entier (m variant de $n+1$ à ∞).

Dans cette formule, à $n=2$ correspond la série de **Balmer** dans le visible et le proche ultraviolet.

Pour $n=1$: la série de **LYMAN** dans l'ultraviolet lointain.

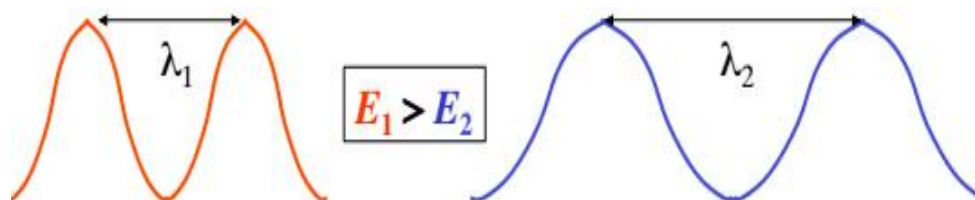
Pour $n=3$: la série de **PASCHEN** dans l'infrarouge.

Radiation électromagnétique

Avant de présenter les méthodes spectroscopiques de détermination de structure, il est utile de faire un rappel succinct sur les notions d'énergie, d'onde et de lumière.

Rappelons qu'à une radiation correspond une fréquence ν liée à son énergie par la relation de Planck : $E = h\nu$ où h est la constante de Planck ($h = 6,624 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$). Par ailleurs sachant qu'une onde qui se propage à la vitesse de la lumière c ($c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) voit sa longueur d'onde λ reliée à la fréquence par la relation $\lambda = c/\nu$, on en déduit la relation : $E = hc\sigma$ ($\sigma = 1/\lambda$ est appelé « nombre d'onde »).

- Voyage à la vitesse de la lumière ($c \approx 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) ;
- Caractérisée par sa fréquence (ν) ou sa longueur d'onde (λ) ;
- Son énergie est proportionnelle à sa fréquence et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde:



$$E = h\nu ; \nu = c/\lambda \text{ soit } E = hc/\lambda$$

2. Energie de l'atome et termes spectraux :

Dans le cas de l'hydrogène ou d'un hydrogénoïde, l'énergie de l'atome ne dépend que du nombre quantique principal n mais pour des éléments un peu plus volumineux il est évident que les diverses trajectoires (à n constant) correspondent à des énergies de liaison elles-mêmes différentes.

Lorsqu'un électron passe plus près du noyau, plus près aussi des autres électrons, il possède une énergie de liaison supérieure à celle d'un autre électron décrivant une orbite moins aplatie et plus éloignée. Ainsi, aux valeurs de $l=0$, correspondent les trajectoires et les états dits « s », et des termes spectraux à « nS ».

Aux valeurs de $l=1$, correspondent les trajectoires et les états dits « p », et des termes spectraux à « nP ».

Aux valeurs de $l=2$, correspondent les trajectoires et les états dits « d », et des termes spectraux à « nD ».

Aux valeurs de $l=3$, correspondent les trajectoires et les états dits « f », et des termes spectraux à « nF ».

Exp :

- le niveau $l=0, n=1$ (terme 1S)
- le niveau $l=0, n=2$ (terme 2S)
- le niveau $l=0, n=3$ (terme 3S)

Donc d'une façon générale, le premier terme de chaque série qui peut exister doit obligatoirement être :

- pour le 1^{ier} terme S (correspondant à $l=0$) : 1S ($n=1$) ;
- pour le 1^{ier} terme P (correspondant à $l=1$) : 2P ($n=2$) ;
- Pour le 1^{ier} terme D (correspondant à $l=2$) : 3D ($n=3$) ;
- Pour le 1^{ier} terme F (correspondant à $l=3$) : 4F ($n=4$).

2.1. Désignation des termes Spectraux :

Chaque élément chimique qui porte un symbole A_ZX peut se traduire à un terme spectral selon sa configuration électronique (sous couches : S, P, D, ...), de façon que cet élément

porte une nouvelle nomenclature dite spectrale selon la dernière sous couche qui porte les électrons actifs. Le terme spectral d'un élément chimique devient $^{(2s+1)}X_j$

Sachant que : $(s = \frac{1}{2}) \rightarrow (2s+1 = 2)$ et $j = (l + \frac{1}{2}) ; \dots |l - \frac{1}{2}|$

2.2. Couplage Spin-Orbite:

- Sans l'effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $^{(2s+1)}X$
- Par effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $^{(2s+1)}X_j$ ou nous avons une structure mise en évidence sur le diagramme des niveaux d'énergie.

Exp: C (z=6): $1S^2 2S^2 2P^2 \rightarrow {}_6C \equiv P$

$$(n = 2) \rightarrow (l = 1) \rightarrow X \equiv {}^2P$$

$$(s = \frac{1}{2}) \rightarrow (2s+1 = 2) \text{ et } (l = 1) \rightarrow j = (\frac{3}{2}) ; (\frac{1}{2})$$

Exercice d'application :

1. Donner les configurations électroniques des atomes de sodium (${}_{11}\text{Na}$), et d'yttrium (${}_{39}\text{Y}$).
2. Déterminer les termes spectraux de ces atomes à l'état fondamental.
3. Tracer le diagramme des niveaux d'énergie en représentant le couplage spin-orbite.

Solution : Les termes spectraux des éléments chimiques ${}_{11}\text{Na}$ et ${}_{39}\text{Y}$

${}_{11}\text{Na} : 1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$

$$(n = 3) \rightarrow (l = 0) \rightarrow X \equiv {}^2S$$

$$(s = \frac{1}{2}) \rightarrow (2s+1 = 2) \text{ et } j = (l + \frac{1}{2}) ; \dots |l - \frac{1}{2}| = (\frac{1}{2})$$

- Sans l'effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $^{(2s+1)}S$
- Par effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $^{(2s+1)}S_j$ ou nous avons une structure fine mise en évidence sur le diagramme des niveaux d'énergie.

$3S^1$	2S	${}^2S_{1/2}$
Configuration	Terme spectral	Terme spectral
	(Sans couplage RS)	(Avec couplage RS)

${}_{39}\text{Y} : 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2 4d^1$

$$(n = 5) \rightarrow (l = 2) \rightarrow X \equiv {}^2D$$

$$(s = \frac{1}{2}) \rightarrow (2s+1 = 2) \text{ et } j = (l + \frac{1}{2}) ; \dots |l - \frac{1}{2}| = (\frac{5}{2}) ; (\frac{3}{2})$$

- Sans l'effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $^{(2s+1)}D$

- Par effet de couplage RS, le terme spectral s'écrit : $(2s+1)D_j$

$4d^1$	2D	$^2D_{5/2}$
Configuration	Terme spectral	Terme spectral
	(Sans couplage RS)	(Avec couplage RS)

3. Les domaines spectraux

Le spectre électromagnétique est divisé en « domaines spectraux » correspondant à des intervalles de longueurs d'onde. Ces divisions sont un peu arbitraires, mais elles sont faites de manière à ce qu'un domaine spectral donné corresponde à une interaction onde électromagnétique/matière spécifique.

Celles-ci sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

- les rayons les plus énergétiques (rayons γ) interagissent avec les particules du noyau et peuvent servir à identifier un noyau ;
- les rayons X (découverts par **ROENTGEN**) interagissent avec les électrons internes et servent à identifier un élément ;
- la lumière UV et visible interagit avec les électrons de valence ;
- la lumière infrarouge interagit avec les vibrations des molécules et sert à identifier une molécule ;
- les micro-ondes peuvent exciter les vibrations, les rotations, ainsi que le spin électronique ;
- les ondes radio (métriques) sont utiles pour les expériences de résonance magnétique nucléaire (analyse structurale de molécules).

N.B.: *S, P, D, F* : Ces lettres sont les initiales des mots : *Sharp, Principal, Diffuse, Fundamental* ; **Couplage RS** : Russel-Saunders.

<i>Nature de Rayonnement</i>	<i>λ (m)</i>	<i>ν (Hz)</i>
Rayons cosmiques	10^{-14}	10^{22}
Rayon Gamma (R- γ)	10^{-11}	10^{19}
Rayon X (R-X)	10^{-9}	10^{17}
Ultraviolet Lointain	10^{-7}	10^{15}
UV (Proche Ultraviolet)	10^{-7}	10^{15}
Visible	10^{-6}	10^{14}
Infrarouge (IR)	10^{-5}	10^{13}
IR Lointain	10^{-4}	10^{12}
Micro-ondes	10^{-3}	10^{11}
Ondes Radar	10^{-2}	10^{10}
Ondes Télé	$10^0 = 1$	10^8
Ondes RMN	10^1	10^7
Ondes Radio	10^2	10^6
Courant N	10^6	10^2

Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique décrit le type de radiation en fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde).

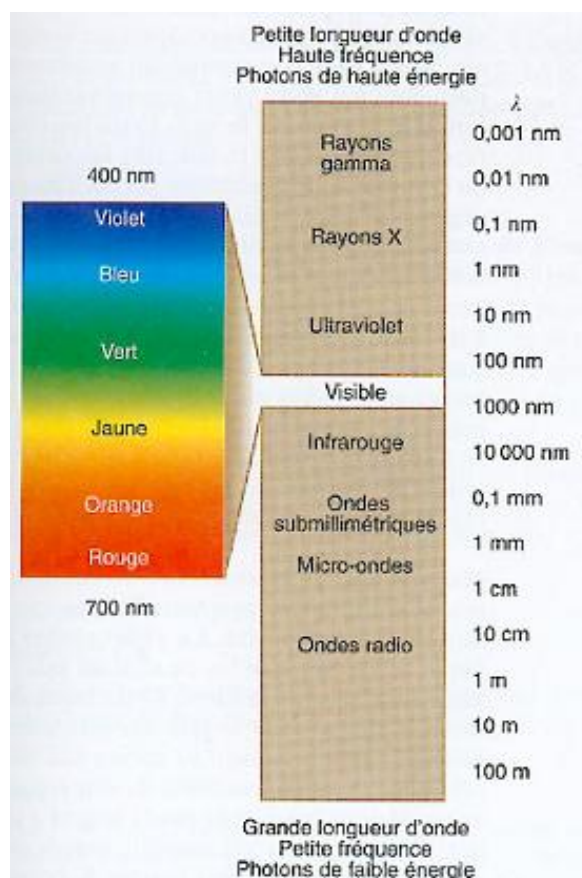
Rayon X		UV		Visible	IR			Micro-ondes	Radio
λ (nm)		10	400		800	2500	10000		10^9
λ (μm)		0.01	0.4		0.8	2.5	10		10^6
ν (cm^{-1})		10^6	25000		12500	4000	400		0.01

Il semblerait logique, dans le cadre de l'analyse fonctionnelle organique, de limiter notre étude aux seules spectres susceptibles de fournir des renseignements sur la structure des molécules (techniques moléculaire) tels que :

- Spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) ;
- Spectre d'absorption dans l'infrarouge (IR) ;

- Spectre de masse (SM);
- Spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

D'autre part, on va étudier l'une des techniques atomiques (Spectrométrie d'absorption atomiques) qui nous permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques du tableau périodique.



Domaines particuliers du rayonnement électromagnétique ;

TECHNIQUES MOLECULAIRES

I. LA SPECTROSCOPIE DANS L'ULTRA-VIOLET ET LE VISIBLE

(UV-VIS)

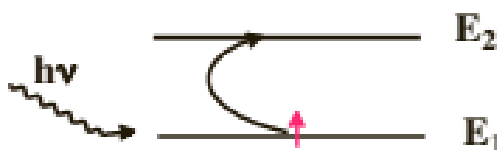
I. LA SPECTROSCOPIE DANS L'ULTRA-VIOLET ET LE VISIBLE (UV-VIS)

I.1. Introduction

A quoi correspond un état excité dans le domaine de l'UV-Vis ?

Cette méthode consiste à étudier l'excitation d'une molécule soumise à un rayonnement UV-visible. L'organicien utilisera en général le domaine compris entre 175 nm et 800 nm c'est-à-dire le proche ultraviolet et le visible (énergies variant de 630 kJ.mol⁻¹ à 2520 kJ.mol⁻¹).

Considérons deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 d'une molécule (par exemple π et π^*).

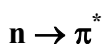
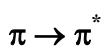
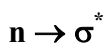
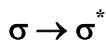


Supposons un électron dans son état fondamental c'est-à-dire occupant le niveau E_1 de plus basse énergie. Irradions cette molécule avec un rayonnement d'énergie $E = h\nu$. Pour une longueur d'onde donnée λ_{1-2} correspondant à une fréquence ν_{1-2} l'énergie envoyée sur cette molécule correspond exactement à la différence $\Delta E = E_2 - E_1$.

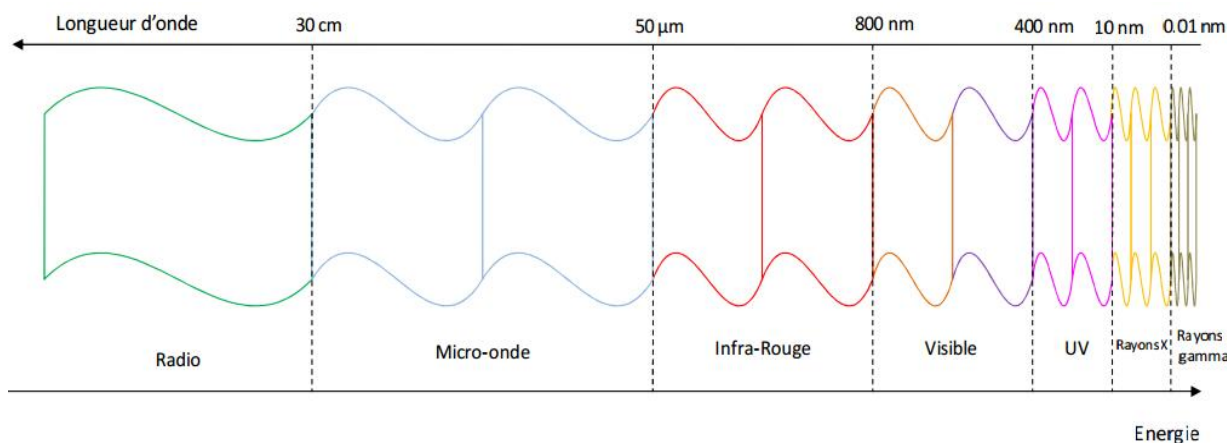
L'électron passera alors du niveau E_1 au niveau E_2 par absorption d'un photon. On dira que l'on a une transition électronique. On a alors :

$$\Delta E = h\nu \text{ soit } \lambda = hc / \Delta E$$

La théorie montre que les principales transitions autorisées sont :



En fait seules les deux dernières transitions seront observées avec les spectrophotomètres usuels.

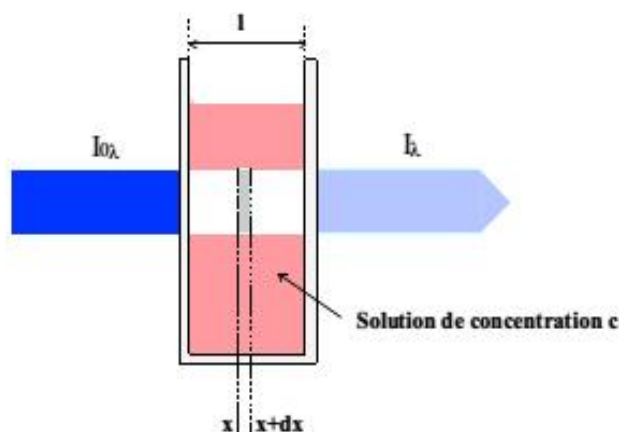


L'énergie apportée par l'onde électromagnétique dans l'UV-Vis est absorbée par la molécule et sert à exciter les électrons π d'un système insaturé. La longueur d'onde maximale et son intensité peuvent être modifiées par la présence de conjugaison (environ 30 nm) :

Chromophores	Excitations	λ_{\max} (nm)
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	171
-C \equiv C-	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	290
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
C-Br	$n \rightarrow \sigma^*$	205

I.2. La loi de BEER-LAMBERT

Nous démontrons ici la loi d'absorption de rayonnement électromagnétique lors d'une expérience dite de transmission. Soit une cuve contenant un échantillon liquide, que l'on illumine par un rayonnement monochromatique et collimaté (dans lequel tous les rayons sont parallèles) :



La lumière a une intensité $I_0(\lambda)$ au début de la cuve et $I_t(\lambda) \leq I_0(\lambda)$ au sortir de celle-ci. Une première grandeur est définie, la transmission :

$$T = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{avec} \quad 0 \leq T \leq 1$$

La transmission est souvent exprimée en pourcents (% , 0-100 %). Elle vaut 0 % si les molécules de la solution absorbent toute la lumière de longueur d'onde λ et 100 % si aucun photon n'est absorbé.

$$\log T = -\epsilon \cdot L \cdot c \quad \text{où}$$

$\epsilon = \epsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

On définit une autre grandeur, l'absorbance et l'on obtient la loi de Lambert-Beer :

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = -\log [I_t(\lambda)/I_0(\lambda)]$$

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot c$$

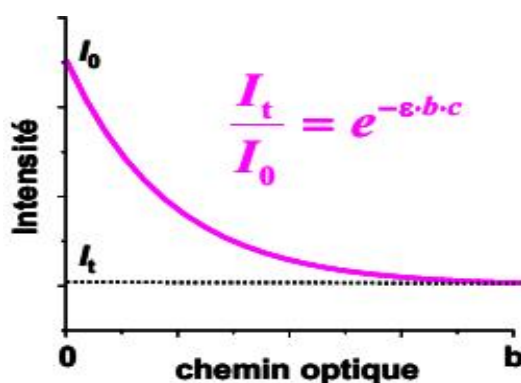
A : Absorbance (sans unité)

ε : s'exprime en ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c : est la concentration en ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ou en (M)

L : est le chemin optique, c'est-à-dire la longueur de la cuve en (cm)

L'intensité lumineuse décroît exponentiellement avec la distance parcourue dans l'échantillon :



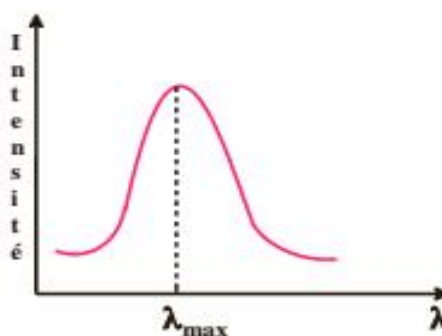
I.2.1. Conditions de vérification de la loi de BEER-LAMBERT :

- **Lumière monochromatique** → ε est constant.
- **Concentrations Faibles** : $C \leq 10^{-2} \text{ mol/L}$ → Interactions entre molécules négligeables.
- **Solution homogène et non fluorescente** → Pas de diffusion ni de réémission de lumière.
- Des molécules stables en solution et sous l'effet de l'irradiation → Pas de transformations photochimiques.
- Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

➤ Comment se présente un spectre UV-Visible ?

Un spectre est une représentation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (ou du nombre d'onde ou de l'énergie).

D'après ce qui a été décrit précédemment, on s'attendrait à observer un simple signal à la longueur d'onde d'absorption. En fait un spectre UV ou visible dans sa forme la plus simple est une courbe proche d'une gaussienne.



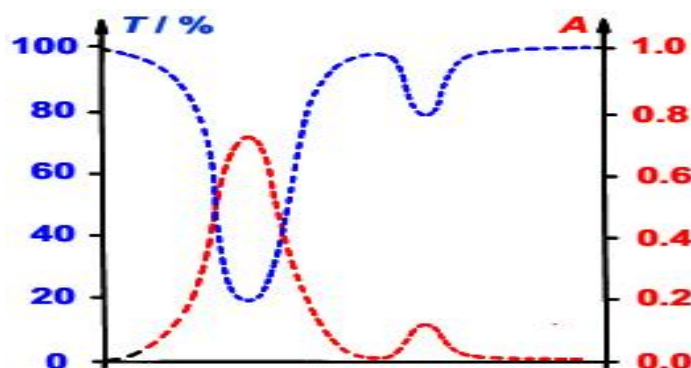
Ce spectre présente donc un maximum d'absorption à la longueur d'onde considérée notée λ_{\max} caractéristique d'une transition dans une molécule donnée. Ce phénomène est lié aux vibrations des liaisons de la molécule qui font que la valeur de la différence d'énergie ΔE n'est pas fixe mais oscille autour d'une valeur moyenne de la longueur d'onde.

Une molécule peut absorber ou émettre de l'énergie (1 photon). Cette énergie décroît ou s'accroît avec la variation de l'un des nombres quantiques au moins. Notons qu'en UV-Vis l'énergie totale absorbée se présente comme suit : $\nu = \nu_e \pm \nu_{\text{vib}} \pm \nu_{\text{rot}}$

Transmission et absorbance

En règle générale, on préférera utiliser l'absorbance plutôt que la transmission, car c'est une grandeur additive (à une longueur d'onde donnée).

On appelle « spectre », le graphe de la transmission ou de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde :



Lorsque l'on reporte $\epsilon(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde, on obtient un spectre normalisé pour une concentration de 1 M; cette manière de faire est pratique pour comparer les spectres de substances différentes.

I.2.2. Spectrophotométrie d'absorption

L'absorption de lumière correspond à une transition électronique, phénomène au cours duquel de l'énergie supplémentaire est communiquée à un électron de valence qui passe dans une orbitale de plus haute énergie. Mis à part dans le cas spécial de l'absorption atomique où l'échantillon consiste en des atomes en phase gazeuse, ou du spectre de certains cations

métalliques, le nombre de « bandes d'absorption » dans un spectre UV-visible est généralement assez réduit si bien que la spectrophotométrie d'absorption UV-visible est surtout utilisée à des fins d'analyse quantitative, basée sur la loi de BEER-LAMBERT et non d'analyse qualitative.

Méthodes fondées sur les modifications de la structure électronique des molécules.

a. Caractéristique de la transition électronique :

- ✓ Si une molécule isolée absorbe un photon de la région UV-Visible, l'énergie d'un ou plusieurs électrons de valence est augmentée. L'électron passe d'une orbitale liante à une orbitale anti liante. Le processus de retour à l'état fondamental est une relaxation non rayonnante.
- ✓ En général, les spectres électroniques mettent en jeu des transferts de charges entre le niveau fondamental (E_0) et le premier niveau électronique excité (E_1).
- ✓ Conformément à la règle de multiplicité, en absorbant UV/Visible, seules les **transitions singulet-singulet sont envisageables**.
- ✓ La modification de l'énergie électronique consécutive à l'absorption d'un photon dans l'UV/Visible entraîne des perturbations d' E_c et E_v : Le spectre provenant d'une telle transition est un **spectre de bande**.
- ✓ Les caractéristiques d'absorption (λ , ϵ , ...) des molécules organiques dans la région UV/Visible dépendent des **transitions électroniques** qui peuvent se produire et de l'effet de **l'environnement sur les transitions**.

I.3. Types d'expériences utilisant la spectrophotométrie d'absorption UV-visible :

- Analyses quantitatives de substances ;
- Etudes d'équilibres chimiques (titrages spectrophotométriques) :
 - Détermination de pK_a ;
 - Détermination de constantes de formation K_f ;
 - Détermination de la formule d'un complexe métallique ML_n ;
- Mesure de la constante de vitesse d'une réaction en analysant la variation de concentration en fonction du temps.

La sensibilité d'une analyse spectrophotométrique **dépend** de la **valeur du coefficient d'absorption molaire** et, par conséquent, de la **nature de la transition** utilisée pour la mesure. Le seul paramètre sur lequel l'expérimentateur peut jouer est la **longueur du chemin optique**, mais généralement dans un domaine assez limité. La longueur de cuve standard est 1 cm et l'on trouve des cuves de 0,1 cm (1 mm), 2, 5 et 10 cm. Au-delà, l'analyse consomme trop de solution.

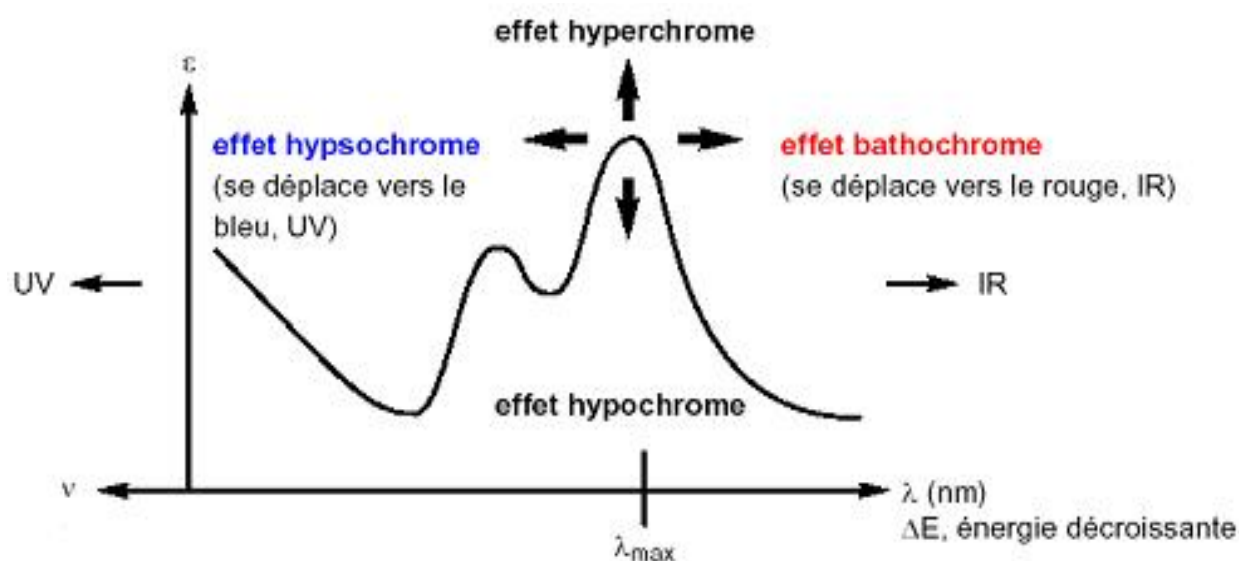
Le tableau ci-dessous donne une idée des limites de détection, calculées pour une cuve de 1 cm et admettant une absorbance minimale de 0,01.

Substance	Type de Transition	ε (L/mol.cm)	Conc. minimale (M)
Complexe inorganique	d-d	$10 - 10^3$	$10^{-3} - 10^{-5}$
Composé organique	$\pi \rightarrow \pi^*$	$10^3 - 10^5$	$10^{-5} - 10^{-7}$
Composé biochimique	$\pi \rightarrow \pi^*$	$10^4 - 10^8$	$10^{-6} - 10^{-10}$

I.4. Terminologie :

Principaux termes utilisés dans l'étude des spectres électroniques :

- ✓ **Chromophore** : Groupe insaturé covalent responsable de l'absorption électronique (exp : C=C, C=O, NO₂).
- ✓ **Auxochrome** : Groupe saturé avec des électrons libres qui relié à un chromophore modifie les caractéristiques d'absorption de celui-ci (exp : OH, NH₂, Cl...).
- ✓ **Effet bathochrome** : Déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes dû à une substitution ou à un effet de solvant (déplacement **vers le rouge** ou Red shift).
- ✓ **Effet hypsochrome** : Déplacement de l'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes dû à une substitution ou à un effet de solvant (déplacement **vers le bleu** ou Bleu shift).
- ✓ **Effet hyperchrome** : Augmentation de l'intensité d'absorption.
- ✓ **Effet hypochrome** : Diminution de l'intensité d'absorption.



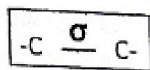
I.4.1. Transitions électroniques :

a. Les différents types d'électrons :

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel aux types d'électrons intervenant dans ces transitions.

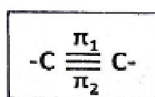
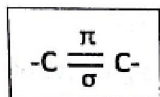
- ✓ **Electrons « σ » :** (fortement liés) Assurent les liaisons monovalentes des hydrocarbures saturés.

Exp :



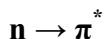
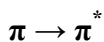
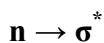
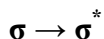
- ✓ **Electrons « n » :** Electrons libres des hétéro-atomes tels que N, O, S, halogène (X). Ils peuvent subir 2 types de transitions.
- ✓ **Electrons « π » :** Les liaisons insaturées sont constituées d'une liaison par des électrons « σ » et d'une ou plusieurs liaisons par des électrons « π ».

Exp :



b. Les transitions électroniques :

Les transitions électroniques peuvent être de 4 types :



➤ Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (UV lointain) :

Nécessitent une forte énergie et se traduisent par des absorptions situées à une longueur d'onde λ voisine de 180 nm non décelables par les appareils usuels.

➤ Transition $n \rightarrow \sigma^*$ (transition d'intensité moyenne) :

La longueur d'onde d'absorption est aux environs de 180 à 190 nm.

➤ Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

- Si la liaison π est isolée, on observe une absorption à 190 nm (caractéristiques des éthyléniques).
- Dans certains cas la bande d'absorption peut subir un effet bathochrome. L'absorption a lieu alors à des longueurs d'ondes plus élevées.

➤ Transition $n \rightarrow \pi^*$:

- C'est la transition la moins énergétique, elle résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* , et elle donne lieu à des bandes de faible intensité.

- On la rencontre pour des molécules comportant un hétéro-atome porteur de doublet électroniques libres et appartenant à un système insaturé.

Exp : >C=O: λ (270 – 275 nm) $\epsilon = 12$ dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

c. Caractéristiques et nomenclature des bandes d'absorption :

- Caractéristiques

Deux paramètres caractérisent la bande d'absorption :

- ✓ Sa position dans l'échelle des longueurs d'ondes : λ_{max} ou fréquence (ν).
- ✓ Son intensité exprimée par coefficient d'absorption molaire : ϵ_{max}

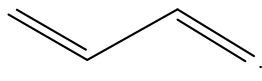
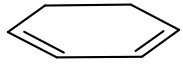
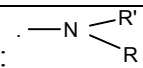
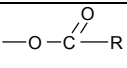
Chromophores	Exemples	Transitions	λ_{max} (nm)	ϵ (L/mol.cm)
C=C	Éthène	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10000
C=C-C=C	1,3-Butadiène	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	20900
C_6H_6	Benzène	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	8000
		$\pi \rightarrow \pi^*$	255	215
C=O	Acétone	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	900
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15
C=C-C=O	Acroléine	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	25500
		$n \rightarrow \pi^*$	315	14
Ar-C=O	Acétophénone	$\pi \rightarrow \pi^*$	240	13000
		$\pi \rightarrow \pi^*$	278	11000
		$n \rightarrow \pi^*$	319	50

I.5. Calcul de λ_{max} (Règle de WOODWARD – FIESER) :

Les valeurs de λ_{max} de certaines structures moléculaires peuvent être calculées suivant des règles empiriques établies initialement par **WOODWARD** en 1941, et en suite par **FIESER** et **SCOTT**. Ces règles données par des « **Diènes** » ont été corrigées par **FIESER** et **SCOTT**. Ces règles sont basées sur l'ajout d'incrémentes caractéristiques à des valeurs de base comme est montré ci-après.

I.5.1. Les diènes et leurs dérivés

Tableau 1 : Valeurs de base des diènes et celles de quelques substituants.

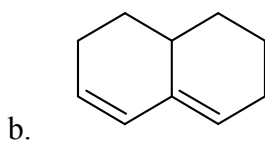
Structure de base	 Trans	 Cis
Valeur de base de λ_{\max} (nm)	214	253
Substituant	L'incrément à ajouter pour le substituant	
D. L. conjuguée supplémentaire	30	
D.L. exocyclique	05	
Alkyle ou reste d'un cycle	05	
Sulfure : R-S-	30	
Alcoxy : R-O-	06	
Halogène X : Cl, Br, I	05	
Amine : 	60	
Ester : 	00	
Système Homoanulaire	39	

Exemples :

Valeur de base \Rightarrow 214 nm

2 Alkyles $\Rightarrow 2 \times 5 = 10$ nm

Total : $\lambda_{\max} = 224$ nm



Valeur de base \Rightarrow 214 nm

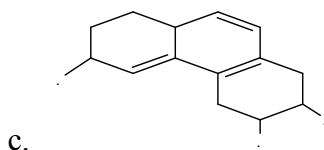
3 Alkyles $\Rightarrow 3 \times 5 = 15$ nm

D. L. exocyclique $\Rightarrow 05$ nm

Total : $\lambda_{\max} = 234$ nm

Définition de la double liaison exocyclique :

Toute double liaison dont au moins un carbone du cycle fasse une double liaison (=) avec un autre carbone n'appartenant pas au cycle considéré.

Exemples :

Méthode 1 :	Méthode 2 :
Valeur de base \Rightarrow 253 nm	Valeur de base \Rightarrow 214 nm
D. L. supplémentaire \Rightarrow 30 nm	D. L. supplémentaire \Rightarrow 30 nm
D. L. exocyclique \Rightarrow 05 nm	D. L. exocyclique \Rightarrow 05 nm
5 Alkyles \Rightarrow $5 \times 5 = 25$ nm	5 Alkyles \Rightarrow $5 \times 5 = 25$ nm
	Système Homoanulaire \Rightarrow 39 nm
Total : $\lambda_{\max} = 313$ nm	Total : $\lambda_{\max} = 313$ nm

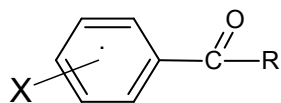
I.5.2. Composés carbonylés α , β -insaturés (2, 3-insaturés) :

Les règles empiriques de calcul des λ_{\max} par le système diéniques ont pu être étendues aux structures de composés carbonylés 2, 3-insaturés (**Tableau 2**).

Structure de base				
Valeur de base de λ_{\max} (nm)	207	215	215	202
L'incrément à ajouter pour le substituant				
D. L. C. supplémentaire	30			
Système Homoannulaire	39			
D. L. exocyclique	05			
Substituants :	α	β	γ	δ
Alkyle -R	10	12	18	18
Reste d'un cycle ou -OH	35	30	50	50
-O-R	35	30	17	31
-O-CO-CH ₃ ou -O-CO-C ₆ H ₅	6	6	6	6
-Br	25	30		

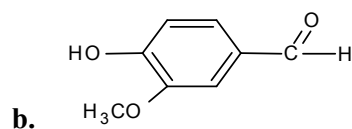
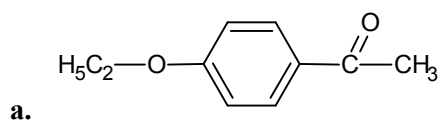
I.5.3. Composés carbonylés aromatiques :

En utilisant les méthodes de calcul empiriques des λ_{\max} , les composés carbonylés aromatiques (**Tableau 3**) peuvent également être traités selon le modèle moléculaire suivant :



Structure de base	$R \equiv H$	$R \equiv$ Alkyle ou Reste d'un cycle	$R \equiv OH, \text{ Alcoxy } (-OR)$
Valeur de base de λ_{\max} (nm)	250	246	230
Substituants (-X)	L'incrément à ajouter pour le substituant		
	Ortho	Méta	Para
Alkyle ou Reste d'un cycle	3	3	10
-OH ; -O-R	7	7	25
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-NH-CO-CH ₃	20	20	45
-NR ₂	20	20	85
-NH ₂	15	15	58

Exemples :



I.5.4. Corrections dues aux solvants : (Tableau 4)

Solvant	Correction (nm)
eau	+ 8
Chloroforme	-1
Ether	-7
Cyclohexane	-11
Dioxanne	-5
Hexane	-11

Exercice d'application :

1. Quel type d'excitation est utilisé en UV-Visible ?
2. Le domaine de spectroscopie UV-Vis correspond à des longueurs d'onde comprises entre 175 et 800 nm. Préciser les valeurs des longueurs d'onde limitant les domaines de l'UV (proche UV) et du Visible.
3. Quelles informations apportent le spectre UV-Visible d'une molécule ?
4. Le spectre ultraviolet d'une solution 2×10^{-4} M de (**pent-3-ène-2-one**) présente une absorption à 224 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ avec une absorbance de 0,97 et une autre bande à 314 nm correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ avec une absorbance de 0,004. Calculer les coefficients d'absorption molaire de ces bandes. On donne : $\ell = 1$ cm.

Solution d'exercice

1. Type d'excitation est utilisé en UV-Visible : **Transitions électroniques.**

La spectroscopie UV-Vis s'applique sur des molécules contenant des chromophores ayant des structures électroniques susceptibles, sous l'effet des rayonnements lumineux, de passer à des états excités.

2. Les domaines des longueurs d'onde de la spectroscopie UV-Vis correspond :

10 – 200 (175) nm \rightarrow (UV lointain)

200 (175) – 400 nm \rightarrow (proche UV)

400 - 800 (780) nm \rightarrow (Visible)

3. Les informations apportées par un spectre UV-Vis d'une molécule :

Dans le spectre obtenu, le couple (λ_{\max} , A_{\max}) correspondant à un maximum de la courbe d'absorption est caractéristique de la transition électronique. Dans le visible, on l'appelle chromophore.

4. Les transitions ($\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$) : $C=C$

Les transitions ($\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$) : $C=O$

La loi de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c \Leftrightarrow \epsilon = A / \ell \cdot c$

$$\epsilon_{224} = 4850 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} ; \epsilon_{314} = 20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

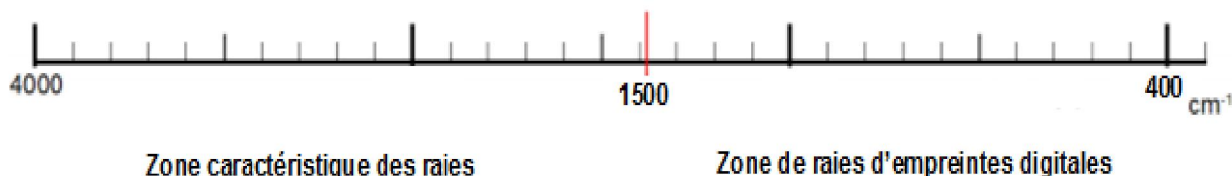
II. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

II. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

II.1. Introduction

Quand la lumière IR traverse un échantillon d'un composé chimique, un certain nombre de **radiations (photons)** sont **absorbées** pendant que d'autres sont **transmises**.

$$E_T = E_{Vib} + E_{Rot} + E_{Electronique}$$



Celles qui sont absorbées se traduisent par l'apparition d'une série de bandes d'absorption entre (**4000 cm⁻¹** et **400 cm⁻¹** équivalent à des énergies absorbées de 7 à 48 kJ.mol⁻¹) décrivant le pourcentage (%) de la transmittance en fonction du nombre d'onde ν donnant le spectre IR de l'échantillon.

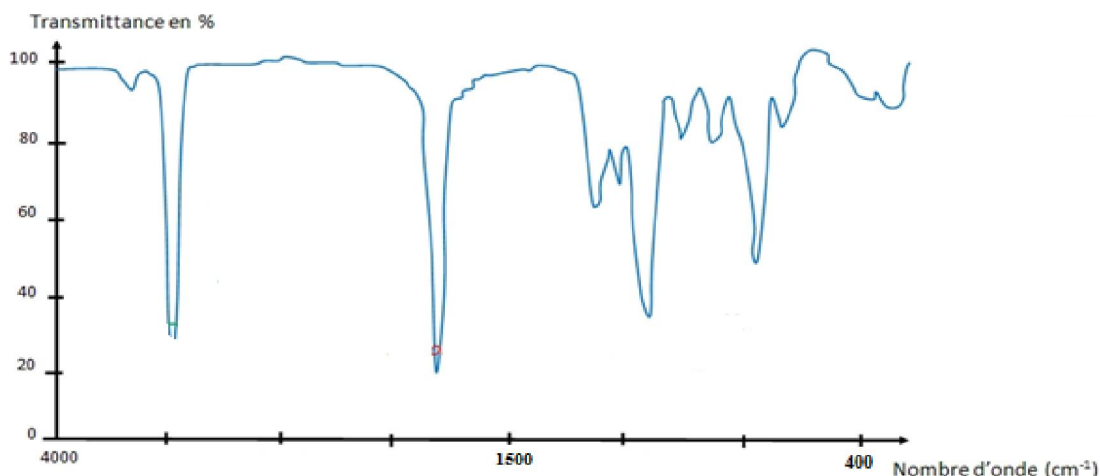
➤ A quoi correspond un état excité dans le domaine de l'IR ?

Les atomes sont liés entre eux par des liaisons mais ils présentent des mouvements les uns par rapport aux autres. Ces mouvements que l'on appelle « **vibrations** » se font soit le long des liaisons (**élongation**), soit par rapport à un plan de la molécule (**déformation**). La longueur d'onde absorbée est caractéristique d'une liaison chimique particulière.

En abscisse : le nombre d'onde noté ν , correspondant à $1/\lambda$ (Unité du nombre d'onde: **cm⁻¹**).

En ordonnée : la transmittance exprimée en %. Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption. Les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent donc vers le bas.

- Sur un spectre IR, on visualise des bandes ou des pics d'absorption.



Les différentes liaisons comme C-H, C-C, C=C, C≡C, C-O, C≡N, O-H, N-H, C=N ...etc ; chacune possède ses propres ν vibrationnelles. C'est donc ainsi qu'il est possible de détecter ces liaisons dans une molécule organique.

Exemples de bandes d'absorption :

$$\nu_{(C=O)} = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{(C\equiv N)} = 2250 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{(C=C)} = 1600 \text{ cm}^{-1}$$

II.2. Domaine de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge met donc en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La gamme en terme de nombre d'onde, associée à ces transitions est : $\nu = 12500 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Le domaine qui nous intéressera dans le cadre des molécules organiques étudiées est plus restreint : $\nu = 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Un spectre infrarouge λ (2,5 à 25 μm) $\rightarrow \nu$ (4000 – 400 cm^{-1}) est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration.

- le nombre d'onde de vibration d'une molécule dépend du nombre de liaisons qu'elle contient.
- les pics servent à l'identification des **groupements fonctionnels** (exp : C=O, NH, OH, etc.).

II.3. Appareillage :

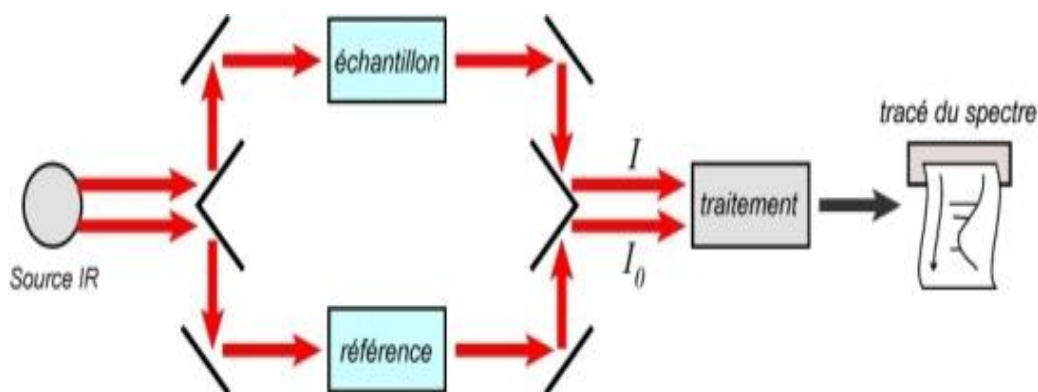


Schéma de principe d'un spectromètre Infrarouge ;

II.4. Les modes de vibrations en IR :

On peut classer les vibrations en deux catégories :

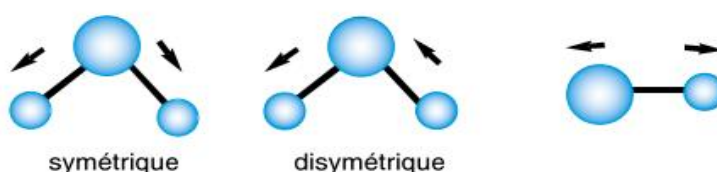
- les vibrations d'élongation (de valence) ;
- les vibrations de déformation.

a. Vibrations d'élongation

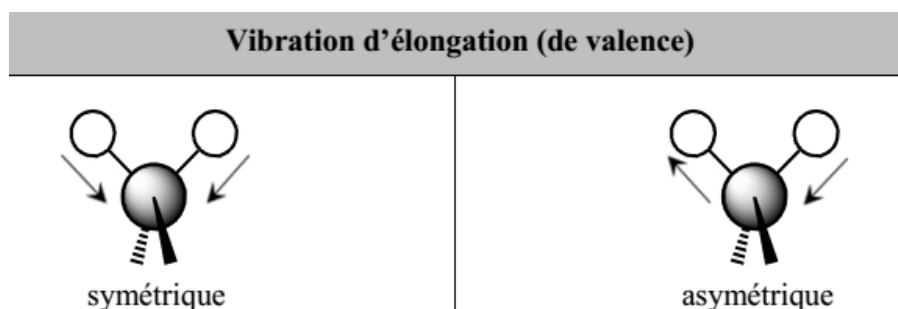
Dans une telle vibration, les atomes se déplacent plus ou moins approximativement *le long de leur axe de liaison*. Il en est ainsi pour les vibrations O-H de la molécule d'eau (H_2O) dans laquelle les deux atomes d'hydrogène se rapprochent symétriquement ou asymétriquement de l'atome d'oxygène.

Les vibrations d'élongation sont, d'une manière générale, peu sensibles à l'environnement. Elles sont donc relativement caractéristiques d'un groupement d'atomes. On peut ainsi définir des fréquences de vibration d'élongation pour de nombreux couples d'atomes, **par exemple** : $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$.

vibrations d'élongation ν



Exemple : Modes de vibration d'un groupement CH_2

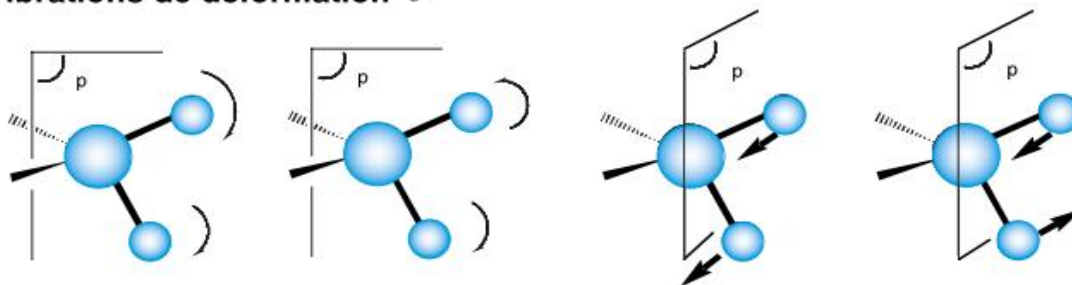


b. Vibrations de déformation

Dans une telle vibration, les atomes se déplacent à peu près *perpendiculairement à leur axe de liaison*.

Il en est ainsi pour les vibrations de la molécule d'eau (H_2O) dans laquelle les déplacements des deux atomes d'hydrogène produisent une déformation notable de l'angle H-O-H.

Parmi ces vibrations de déformation, certaines se produisent « *dans le plan* » de la molécule (ou du moins dans le plan contenant les atomes dont on considère les vibrations). exp : *rotation*, *cisaillement*. Par contre, il existe des vibrations de déformation qui se produisent « *hors du plan* », c'est-à-dire que les mouvements des atomes s'effectuent en dehors du plan moléculaire, perpendiculairement à celui-ci. exp : *balancement*, *torsion*.

vibrations de déformation δ 

Exemple: Modes de vibration d'un groupement CH_2

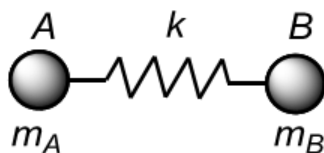
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
<p>asymétrique (rotation plane)</p>	<p>asymétrique (balancement)</p>
<p>symétrique (cisaillement)</p>	<p>symétrique (torsion)</p>

II.4.1. Etude des vibrations d'une molécule

Cette partie s'attache à présenter les vibrations possibles d'une molécule. On pourra se contenter de montrer que les liaisons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre et que pour des composés polyatomiques des modes de vibration existent.

a. Molécule diatomique : $A-B$

✓ **Modèle classique** : ce modèle peut être présenté aux élèves en parallèle de ce qui est vu en mécanique.



Modélisation de la liaison covalente ;

On assimile les deux atomes **A** et **B** unis par une liaison covalente à deux masses m_A et m_B qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur k . Les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_0 = (k/\mu)^{1/2} \times 1/2\pi \quad \text{avec} \quad \mu = m_A \times m_B / (m_A + m_B) : \text{la masse réduite du système ;}$$

Lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν , il y a absorption (phénomène de résonance) lorsque $\nu = \nu_0$.

On peut avoir un ordre de grandeur de la fréquence de résonance pour différentes liaisons classiques ainsi que le nombre d'onde associé.

Tableau 1 : Ordres de grandeur des nombres d'onde associés à certaines liaisons covalente

Liaison	C-C	C=C	C-O	C=O
k (N.m ⁻¹)	145 à 900	970	400 à 700	1200
μ (Kg)	$9,96.10^{-27}$	$9,96.10^{-27}$	$1,14.10^{-26}$	$1,14.10^{-26}$
ν_0 (cm ⁻¹)	640 à 1600	1650	1000 à 1300	1720

Remarque : Les constantes de raideur des liaisons vont dépendre légèrement du reste de la molécule, on obtient donc un ordre de grandeur. On pourra comparer ces valeurs à celles données dans les tables d'identification des bandes d'absorption des spectres infrarouge (voir **Annexe IR**).

✓ **Modèle quantique :** Le modèle quantique permet aussi de justifier l'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence $\nu = \nu_0$ car l'énergie vibrationnelle de la liaison est quantifiée et est donnée par la relation suivante :

$$E = h\nu_0(\nu - 1/2)$$

Avec :

ν_0 : la fréquence donnée par la loi de Hooke ;

ν : un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel.

La transition entre deux niveaux peut se faire si $\Delta\nu = +1$, on retrouve donc une transition possible si ($\nu = \nu_0$) et la différence d'énergie entre les niveaux vaut bien $\Delta E = h\nu_0$.

b. Molécule polyatomique

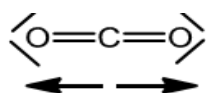
La situation est beaucoup plus complexe : les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Des simplifications peuvent s'effectuer (la théorie quantique les justifie) : les vibrations complexes d'une molécule peuvent se décomposer en différents modes de vibration indépendants appelés modes normaux.

Remarque : En réalité au sein d'une molécule toutes les liaisons ne donnent pas lieu à une absorption dans l'infrarouge : il existe une règle de sélection : pour qu'il y ait absorption il faut que le moment dipolaire de la molécule varie lors de la vibration.

- Cela justifie les faibles absorptions dues aux doubles liaisons C=C ;
- Cela justifie l'absence de certains modes de vibration de certaines molécules.

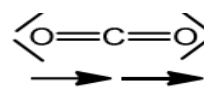
II.4.2. Quelques exemples des modes de vibrations:

Exemple 1 : Modes de vibration de CO₂



Symétrique

Il n'y a pas de variation du moment dipolaire
qui reste nul : Pas d'absorption



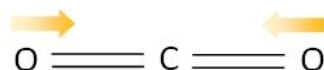
Antisymétrique (Asymétrique)

Il y a variation du moment dipolaire:
Absorption



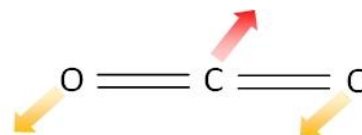
Elongation antisymétrique

$\nu = 2349 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 4.26 \mu\text{m}$



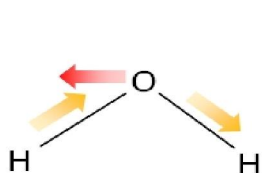
Elongation symétrique

$\nu = 1388 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 7.20 \mu\text{m}$

Déformation angulaire (ici
hors du plan)

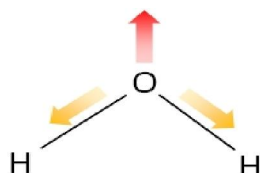
$\nu = 667 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 14.99 \mu\text{m}$

Exemple 2 : Modes de vibration de H₂O



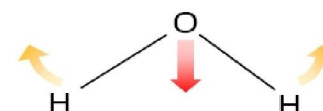
Elongation antisymétrique

$\nu = 3756 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 2.66 \mu\text{m}$



Elongation symétrique

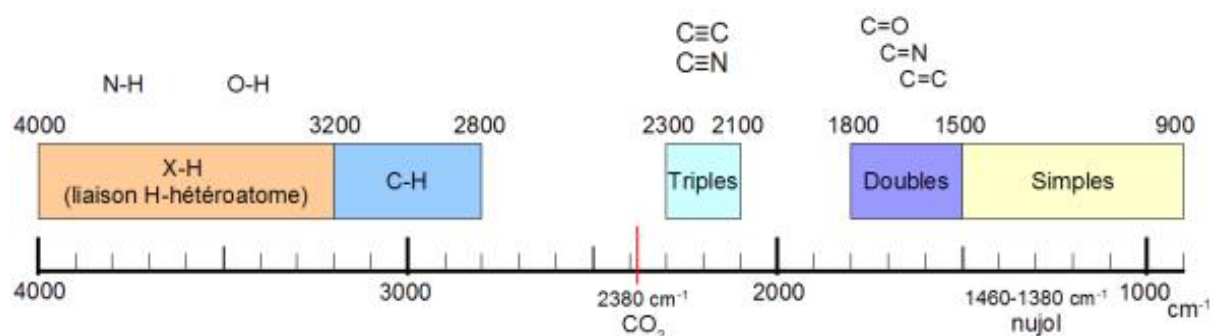
$\nu = 3652 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 2.74 \mu\text{m}$



Déformation angulaire

$\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 6.27 \mu\text{m}$

II.4.3. Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques



Groupements	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Groupements	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)
N-H	3400	C=C	1650
O-H	3600	C≡N	2250
C-H	3000	C≡C	2120
C=O	1710	C-N	1100
C=S	1650	C-O	1120 (as)
C=N	1660		

II.5. Facteurs influençant les bandes d'absorption :

Plusieurs facteurs influencent les valeurs des bandes de vibration dans une molécule et il est généralement impossible d'isoler un effet d'un autre.

Par exemple, la bande de vibration du carbonyle : $\nu_{(C=O)}$ dans les cétones méthylés **R-CO-CH₃** est inférieure à celle se trouvant dans les chlorures d'acide **R-CO-Cl**. De façon générale, ces changements dans le nombre d'onde du groupement considéré est imputable à la variation de la masse réduite μ , à l'**effet électronique** comme l'**effet inductif** ($\pm I$) et **mésomère** ($\pm M$). Egalement, il est possible d'envisager d'autres effets du type dipôle-dipôle et effet stérique.

a. Couplage vibrationnel :

Dans une liaison isolée d'un (C-H), on ne peut observer qu'une seule fréquence d'élongation, mais les vibrations d'élongation d'un groupement **CH₂** se combinent pour produire deux vibrations couplées ayant des nombres d'ondes différents appelés symétrique et asymétrique (ν_s ; ν_{as}). Des exemples de ce type de vibration sont fournis dans le tableau suivant :

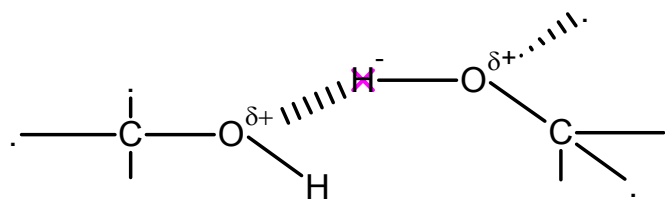
Tableau 3 : Vibrations d'élongation (ν_s ; ν_{as}) de quelques groupements fonctionnels **AX₂**

Groupements AX₂	ν_{as} (cm ⁻¹)	ν_s (cm ⁻¹)
-CH ₂ -	3000	2900
-NH ₂	3400	3300
-NO ₂	1550	1400
-SO ₂ -	1350	1150
-CO ₂ -	1600	1400

b. Liaison hydrogène :

La liaison d'hydrogène apparaît dans les structures contenant des groupements : **OH, NH, C-F, C-SH ...**

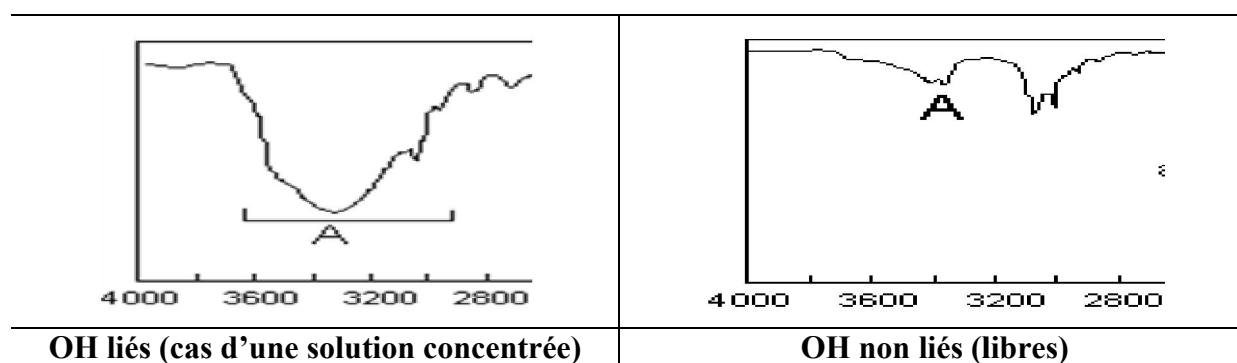
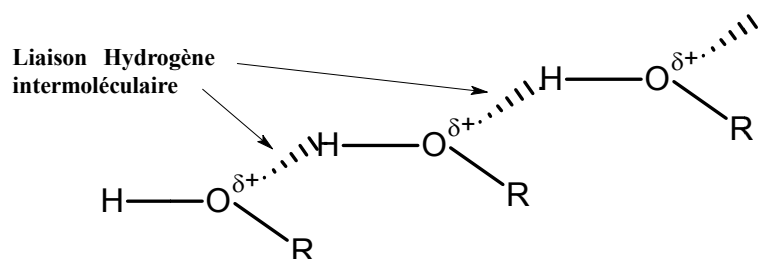
Dans le cas d'utilisation de solvant relativement associatif et lorsque les structures en question sont utilisées en solution infiniment **diluées**.



Solution concentrée : $\left\{ \begin{array}{l} - \text{OH Liés} \Rightarrow \text{Liaison H} \\ - \text{OH Libre} \end{array} \right.$

Nous obtiendrons dans **une fine bande** d'absorption caractérisant **un hydroxyde non lié (libre)**, contrairement au massif démontrant la présence des **OH liés** (liaison d'hydrogène).

Exemple : Alcool



c. Les effets électroniques :

Il est communément admis que l'effet de la conjugaison provoque une diminution des valeurs des nombres d'onde comme est montré à travers les exemples suivants :

1) Acétone : $\nu_{(C=O)} = 1720 \text{ cm}^{-1}$	2) Acroléine : $\nu_{(C=O)} = 1700 \text{ cm}^{-1}$	3) Acétophénone : $\nu_{(C=O)} = 1700 \text{ cm}^{-1}$	4) Butène : $\nu_{(C=C)} = 1650 \text{ cm}^{-1}$	5) 1,3-Butadiène : $\nu_{(C=C)} = 1610 \text{ cm}^{-1}$

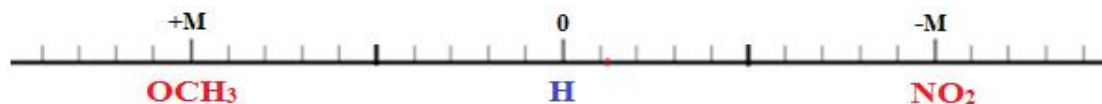
Cas des effets de conjugaison

D'où l'effet de conjugaison provoque un effet **BATHOCHROME**.

En ce qui concerne **les effets inductifs** et **mésomères** que l'on peut observer dans les structures moléculaires suivantes :

1) Acétone : $\nu_{(C=O)} = 1720 \text{ cm}^{-1}$	2) Acétophénone : $\nu_{(C=O)} = 1700 \text{ cm}^{-1}$	3) 4-Méthoxy Acétophénone : $\nu_{(C=O)} < 1700 \text{ cm}^{-1}$	4) 4-Nitro Acétophénone : $\nu_{(C=O)} > 1700 \text{ cm}^{-1}$

L'effet mésomère donneur d'électron en direction du **CO** provoque une diminution du nombre d'onde (effet bathochrome) de la fonction carbonyle. Cet effet est inversé dans le cas ou le **groupement Méthoxy (CH₃O)** est remplacé par le **groupement Nitro (NO₂)** exerçant un effet mésomère attracteur d'électron par conséquent **le nombre d'onde est augmenté**.



N.B. : Nous ne saurions trop insister sur l'importance qu'il y a à tenir compte dans l'analyse, non seulement de la position des bandes mais aussi de leur intensité, forte (**F**), moyenne (**M**) ou faible (**f**); et de leur forme large ou fine.

II.6. Applications de la spectroscopie IR:

La spectro IR est une spectroscopie d'absorption s'appuyant sur le même principe physique que l'UV-Visible et dans laquelle nous appliquons la relation de **BEER-LAMBERT**. L'IR nous fournit de nombreuses informations sur la substance notamment la structure de la molécule. Ainsi, elle peut être utile dans :

- Identification des structures moléculaires (groupements fonctionnels) ;
- Le dosage d'un composé chimique ;
- Purification des substances chimiques ;
- Suivre les réactions chimiques.

II.7. Méthode d'interprétation d'un spectre :

L'interprétation d'un spectre se fait de la manière suivante :

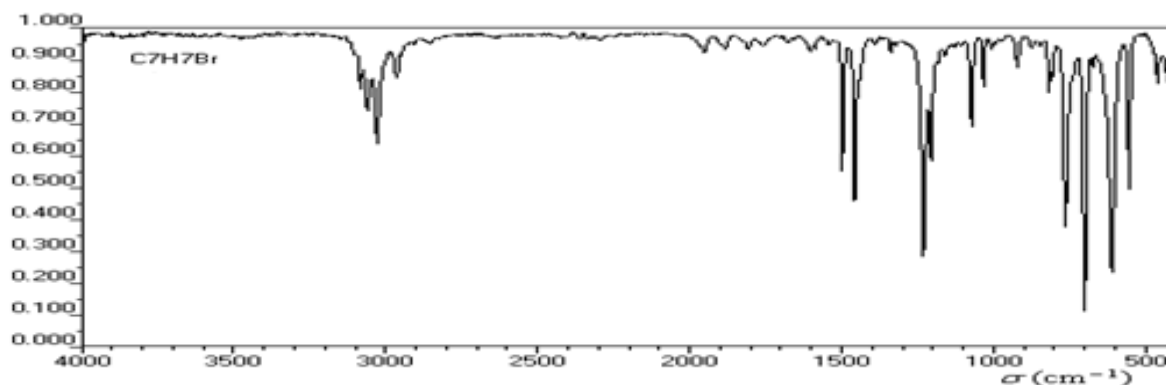
- Dans la zone 1 : Repérez les doubles liaisons C=C et C=O.
- Dans la zone 2 : Repérez la présence de la liaison O-H d'alcools ou d'acides carboxyliques, éventuellement les liaisons N-H si la formule brute présente un azote ; repérez également juste au dessus de 3000 cm⁻¹ la présence de liaison C-H.
- Dans la zone 3 : Repérez la présence d'un groupement aromatique (à confirmer par le nombre d'insaturations calculé à partir de la formule brute).
- Dans la zone 4 : Des petites bandes très caractéristiques d'alcynes vrais, de nitriles et d'aldéhydes sont éventuellement présentes.

Exercice d'application :

A. Calculer le nombre d'onde de la liaison **C-H** par la loi de Hooke, sachant que:

$$m_C = 19,8 \times 10^{-24} \text{ g} ; m_H = 1,64 \times 10^{-24} \text{ g} ; k = 500 \text{ N.m}^{-1} ; c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

B. Le spectre suivant représente la transmittance en fonction du nombre d'ondes d'un composé de formule brute **C₇H₇Br**.



1. Calculer le nombre d'insaturation, et proposer une structure développée.
2. Donner la nomenclature de ce composé chimique.
3. Donner les différentes vibrations (liaisons) qui peuvent apparaître dans le spectre IR en précisant le type de vibration et leurs positions.

Solution d'exercice

A. On peut calculer ces nombres d'onde par la loi de Hooke :

$$\nu_0 = (k/\mu)^{1/2} \times 1/2\pi \quad \text{avec} \quad \mu = m_A \times m_B / (m_A + m_B)$$

Cas de liaison C-H :

$$m_C = 19,8 \times 10^{-24} \text{ g} ; m_H = 1,64 \times 10^{-24} \text{ g} ; k = 500 \text{ N.m}^{-1} (\Rightarrow k = 5 \times 10^5 \text{ dynes.cm}^{-1}) ; c = 2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\mu = 1,5145 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1,5145 \times 10^{-24} \text{ g} ;$$

$$\nu_0 (\text{C-H}) = 91,494 \times 10^{10} \text{ Hz} ;$$

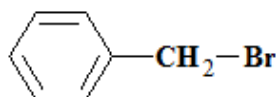
$$\bar{\nu} = \nu_0 / c \Rightarrow \bar{\nu} (\text{C-H}) = 3051 \text{ cm}^{-1} ;$$

On fait, les nombres d'onde (vibration des liaisons C-H) sont observés entre 2960 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹.

$$\lambda = 1/\bar{\nu} \Rightarrow \lambda = 3,2776 \text{ } \mu\text{m} \text{ (appartient au domaine IR).}$$

B. Le composé de formule brute C₇H₇Br : **Degré d'Insaturation = 4 [3(=) + un cycle]**

1. La structure développée :



2. La nomenclature de ce composé chimique : **Benzyl bromide**

3. Les différentes vibrations (liaisons) qui peuvent apparaître dans le spectre IR:

- Vibration d'élongation de la liaison C=C entre 1500 et 1800 cm⁻¹
- Vibration d'élongation de la liaison C-H_(aliphatique) vers 2900 cm⁻¹ (faible Intensité : **f**)
- Vibration d'élongation de la liaison C-H_(aromatique) entre 3000 et 3100 cm⁻¹ (faible Intensité : **f**)
- Vibration de déformation de la liaison C-H entre 1300 et 1400 cm⁻¹
- Vibration de déformation de la liaison C-C entre 700 et 1200 cm⁻¹
- Vibration de déformation de la liaison C-Br entre 500 et 600 cm⁻¹ (Forte Intensité : **F**).

III. LA SPECTROMETRIE DE MASSE (SM)

III. LA SPECTROMETRIE DE MASSE

III.1. Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse. De plus, elle permet de caractériser la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives. Des limites de détection inférieures au **nanogramme** (10^{-9} g) et même au **picogramme** (10^{-12} g) sont souvent atteintes.

La spectrométrie de masse est une technique à la fois quantitative et qualitative. En effet, après ionisation elle donne des renseignements sur la présence et la quantité relative des éléments (molécules, atomes, radicaux...) présents dans l'échantillon à analyser. La méthode permet de séparer les différents ions et d'évaluer leur abondance respective.

Intérêts de la technique

La spectrométrie de masse permet de réaliser:

- Des caractérisations rapides de tout type d'échantillon (liquide, solide ou gazeux) en modifiant pour certains produits uniquement la technique d'ionisation.
- Des détections d'une extrême sensibilité (le spectromètre de masse est capable de travailler sur des quantités d'échantillon de l'ordre du **picogramme** (10^{-12} g)).

III.2. Appareillage :

Le spectromètre de masse est un appareil qui sert à établir les masses moléculaires et les structures des substances. L'analyse des composés se fait par l'ionisation de la molécule puis sa fragmentation.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure ci-après, le spectromètre de masse est composé de 4 éléments principaux :

- Une source d'ions :
 - Une chambre d'ionisation ;
 - Une chambre de focalisation et d'accélération ;
- Un analyseur ;
- Un détecteur ;
- Un système d'enregistrement et de traitement des données.

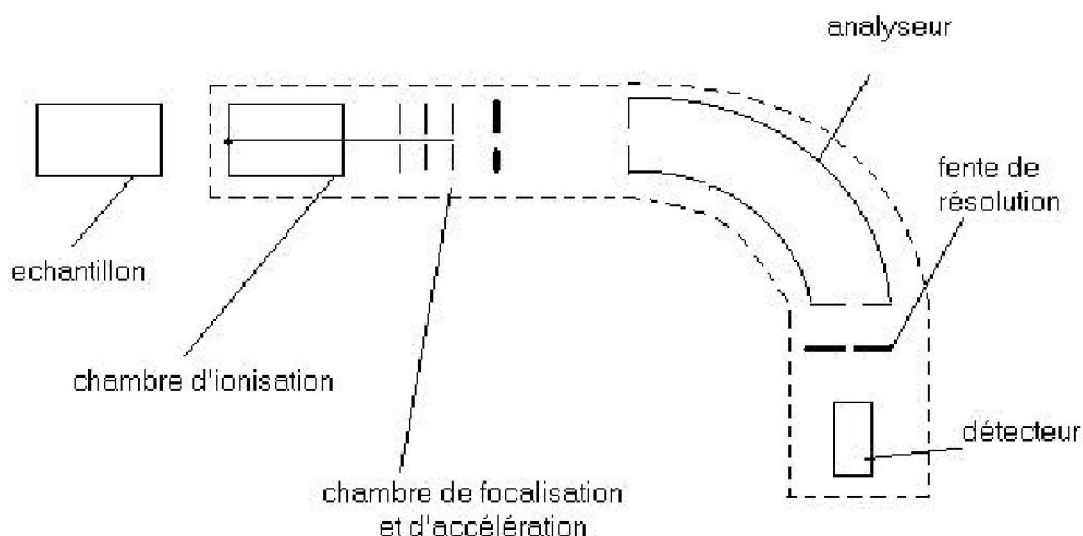


Schéma de principe d'un spectromètre de masse ;

$A^{\dagger+}$: L'ion parent ou l'ion moléculaire

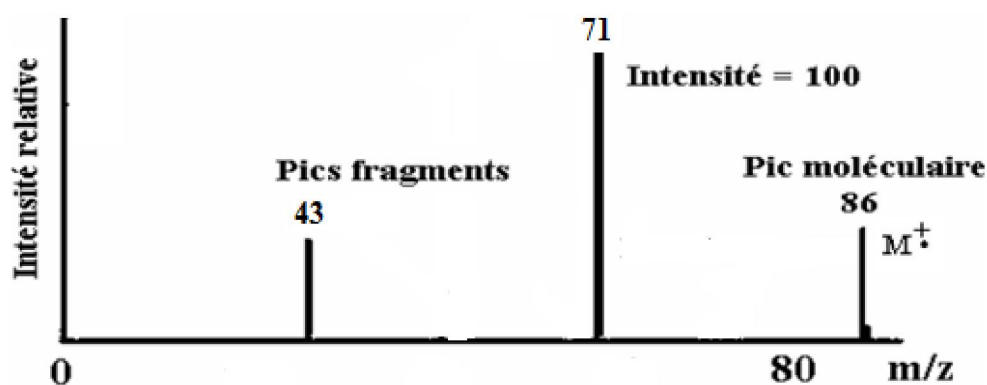
Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$

$\alpha \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}^{\dagger+}$

$\alpha' \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO}^{\dagger+}$

D'un point de vue stabilité : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}^{\dagger+} > \text{CH}_3\text{-CO}^{\dagger+}$

- Si cette condition est satisfaite, le spectre de masse de ce produit se présentera comme suit :



a. La source d'ions :

C'est une enceinte où sont produits les ions et ce après avoir assuré l'existence du produit à analyser seul dans la chambre d'ionisation (système de pompage \equiv pompe à vide).

A ce niveau, on note les produits qui se présentent à l'état liquide ou à l'état solide.

- ✓ Liquides \Rightarrow évaporation : Phase gazeuse
- ✓ Solides \Rightarrow introduction directe.

♦ Une chambre d'ionisation:

Elle transforme les espèces neutres de l'échantillon en espèces chargées positives ou négatives capables d'être accélérées par un champ électrique et déviées par un champ magnétique. L'ionisation est généralement obtenue par bombardement électronique: des électrons émis par un filament chauffé sont accélérés par un champ électrique et entrent en collision avec les molécules de l'échantillon donnant alors naissance à des ions.

♦ Une chambre de focalisation et d'accélération

Les ions sont focalisés par une lentille électronique puis accélérés par un champ électrique. En effet, pour être dévié par le champ magnétique de l'analyseur, les ions doivent avoir de l'énergie cinétique.

b. L'analyseur

C'est la partie du spectromètre qui permet la séparation des ions. Il est soumis à un champ magnétique **B** uniforme et constant. Les ions pénétrants dans l'analyseur avec une vitesse **v**, une masse **m** et de charge **q** sont déviés en suivant une trajectoire circulaire de rayon **r** :

$$r = mv/qB$$

Ainsi les ions ayant leur rapport **m/q** différent auront une trajectoire différente ce qui permet de les séparer.

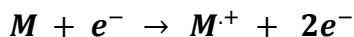
c. Le détecteur

Le détecteur transforme le faisceau d'ions émergeant de l'analyseur en informations directement exploitables qui permettront de réaliser le spectre de masse de l'échantillon. Plus précisément, le détecteur appelé aussi collecteur reçoit les ions d'une même masse et évalue leur quantité. Ainsi sur un spectre de masse, on peut observer la présence d'ions dans l'échantillon grâce à des pics centrés sur leurs rapports **m/z** respectifs et dont l'amplitude traduit leur quantité. Dans une dernière étape, on identifie les éléments présents dans l'échantillon à l'aide d'une banque de spectres (300000 spectres) non exhaustive mais suffisante pour la majorité des caractérisations.

d. Un système d'enregistrement et de traitement des données : qui permet de transformer les informations reçues par le détecteur en spectre de masse.

III.3. Principe d'ionisation par impact électronique

Dans le spectromètre, un faisceau d'électrons très énergétiques frappe l'échantillon. Il se produit alors une ionisation des molécules, la forme générale de fragmentation est :



M^+ est un cation-radical, appelé **ion moléculaire** (l'ion parent). Il correspond à la masse molaire du composé. Cet ion moléculaire va pouvoir se fragmenter et produire des cations de masses inférieures, appelés ions fragments, et des fragments neutres (radicaux ou molécules). Les ions fragments chargés sont triés selon leur rapport m/z et mesurés selon leur abondance relative.

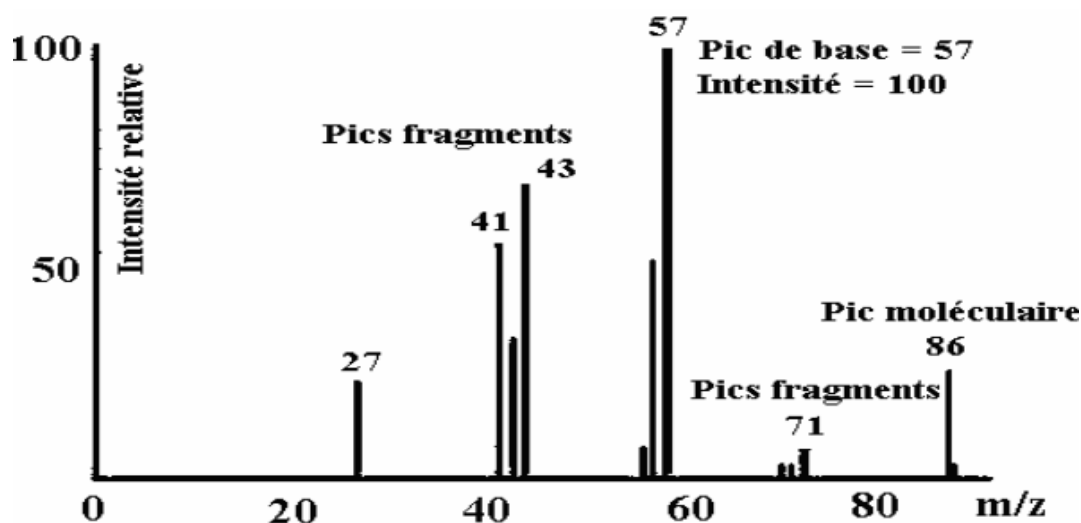
III.4. Présentation du spectre de masse

Le spectre de masse est un diagramme qui représente:

- ❖ Selon l'axe des abscisses : les rapports m/z des ions détectés (en impact électronique, $z = 1$; m/z s'exprime alors en **Dalton**).
- ❖ Selon l'axe des ordonnées : l'abondance relative de ces ions. Celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.

Les différents types de pics observés dans un spectre de masse sont :

- ♦ **Le pic de base** : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable.
- ♦ **Le pic moléculaire ou pic parent** : il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.
- ♦ **Les pics fragments** : ils correspondent aux différents ions fragments.



Spectre de masse de l'hexane C_6H_{14} ($M=86$) ;

❖ Les pics métastables : Soit $AB^{+} \longrightarrow A^{+} + B^{+}$.

AB^{+} de masse m_1 ; A^{+} de masse m_2 .

On observe parfois sur le spectre un pic métastable à une masse m^{*} :

$m^{*} = m_2^2/m_1$: Cette masse ne correspond pas à une masse réelle. La présence d'un pic métastable confirme une filiation (m_2 provient de m_1).

III.5. Analyse spectrale

L'interprétation d'un spectre de masse peut se décomposer en deux étapes :

- ❖ Exploitation de l'ion moléculaire (la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...)
- ❖ Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.

III.5.1. Masse de l'ion moléculaire

La spectrométrie de masse permet de connaître la masse moléculaire d'une substance inconnue à partir du pic moléculaire.

III.5.2. Parité de l'ion moléculaire

Un ion moléculaire donne un pic à une masse impaire s'il comporte un nombre impair d'éléments trivalents (N, P...).

Exemple: Ammoniac NH_3 : pic moléculaire à $m/z = 17$.

III.5.3. Amas isotopique

Sur le tableau ci-dessous sont données les abondances naturelles relatives des isotopes des éléments courants. Les abondances relatives sont calculées en donnant la valeur 100 à l'isotope majoritaire.

<i>Elément</i>	<i>Isotope le plus abondant</i>		<i>Abondances naturelle relative des autres isotopes</i>		
Carbone	^{12}C	100%	^{13}C	1.1%	
Hydrogène	^1H	100%	^2H	0.016%	
Azote	^{14}N	100%	^{15}N	0.38%	
Oxygène	^{16}O	100%	^{17}O	0.04%	^{18}O 0.20%
Fluor	^{19}F	100%			
Silicium	^{28}Si	100%	^{29}Si	5.10%	^{30}Si 3.35%
Phosphore	^{31}P	100%			
Soufre	^{32}S	100%	^{33}S	0.78%	^{34}S 4.4%
Chlore	^{35}Cl	100%			^{37}Cl 32.5%
Brome	^{79}Br	100%			^{81}Br 98%
Iode	^{127}I	100%			

L'ensemble des pics dus à différents isotopes d'un élément constitue l'amas isotopique. D'une manière générale, le nombre et les intensités relatives des pics constituant l'amas isotopique sont déterminés à partir de la relation : $(a+b)^n$

a : abondance relative de l'isotope le plus léger

b : abondance relative de l'isotope le plus lourd prise égale à l'unité

n : nombre d'atomes de l'élément considéré

Cas des isotopes d'abondance considérable (chlore ; brome) :

Les atomes de chlore ou de brome ont un isotope lourd (+2) abondant. Dans le cas d'un ion contenant n halogènes, la relation $(a+b)^n$ donne :

Exemple 1: CH_3Br

^{79}Br : 100%

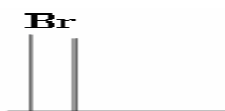
^{81}Br : 98%

$$a = 1 ; b = 1 \Rightarrow (a+b)^1 = a + b$$

$$1 \quad 1$$

$$M \quad M+2$$

Dans l'amas isotopique, on a deux pics à M et M+2 d'intensité relative 1:1.



Exemple 2: CH₂Cl₂

³⁵Cl : 100%

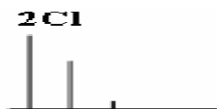
³⁷Cl : 32%

$$a = 3 ; b = 1 \Rightarrow (a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

$$9 \quad 6 \quad 1$$

$$M \quad M+2 \quad M+4$$

Il y a 3 pics à M, M+2 et M+4 avec des intensités relatives 9:6:1.



Exemple 3: On considère les deux cations Cl₂Br⁺ et ClBr₂⁺;

L'abondance naturelle des isotopes : Chlore (³⁵Cl : 75% ; ³⁷Cl : 25%) ; Brome (⁷⁹Br : 50% ; ⁸¹Br : 50%)

$$a = 3 ; b = 1$$

$$c = 1 ; d = 1$$

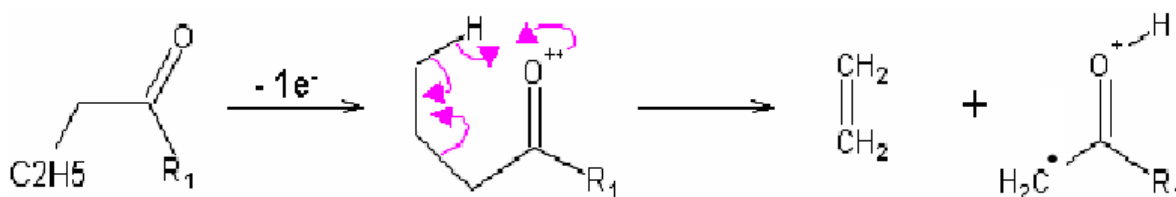
Dans l'amas isotopique, on a : (a+b)ⁿ(c+d)^m à M, M+2, d'intensité relative x:y:....

III.5.4. Exploitation des ions fragments

Les facteurs influençant le processus de fragmentation sont les suivants :

- Les liaisons faibles se coupent plus facilement.
- Les fragments stables ont tendance à se former plus facilement.
- Les fragmentations avec réarrangement sont favorisées si la molécule possède un état transitoire à 6 centres.

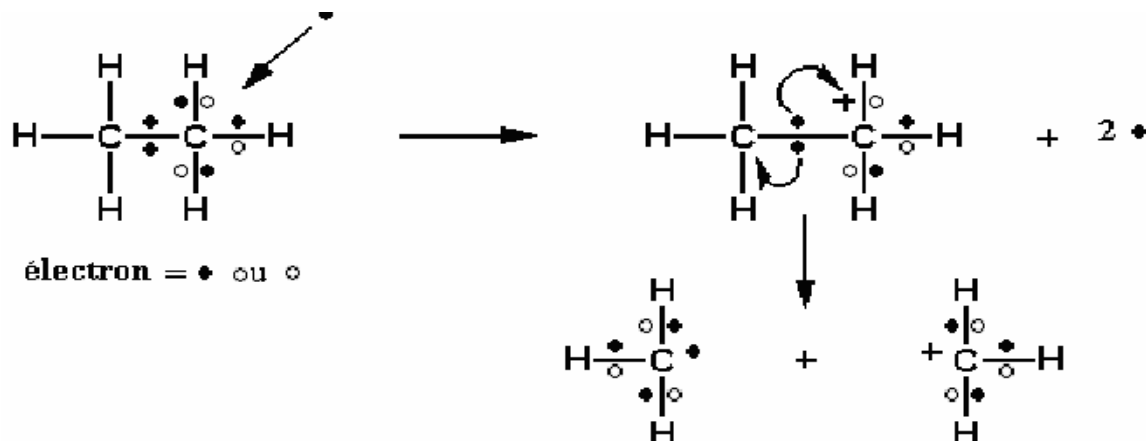
Réarrangement de McLafferty: H en γ d'une insaturation.



III.6. Fragmentations caractéristiques de quelques classes chimiques

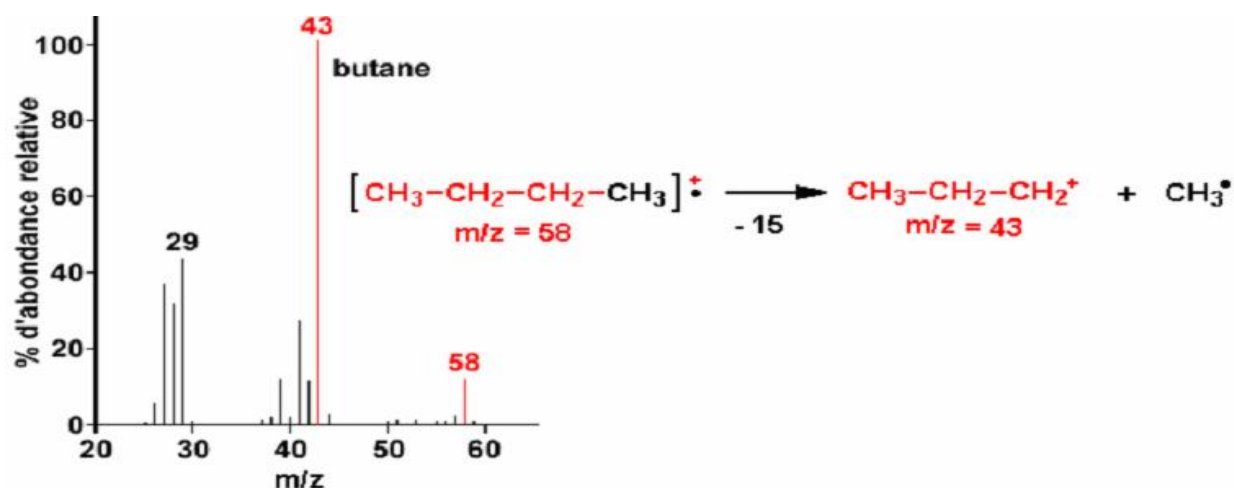
III.6.1. Les hydrocarbures aliphatiques

La fragmentation des hydrocarbures a lieu par clivage homolytique.

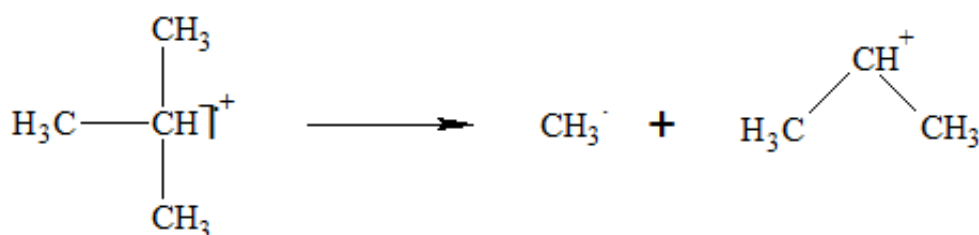


Pour tous les hydrocarbures linéaires, les ions 43 et 57 sont les pics les plus intenses du spectre car ils correspondent aux cations les plus stables.

Ion R^+	CH_3^+	$CH_3-CH_2^+$	$CH_3-CH_2-CH_2^+$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2^+$
m/z	15	29	43	57



Dans les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait dans le sens à donner le carbocation le plus stable.



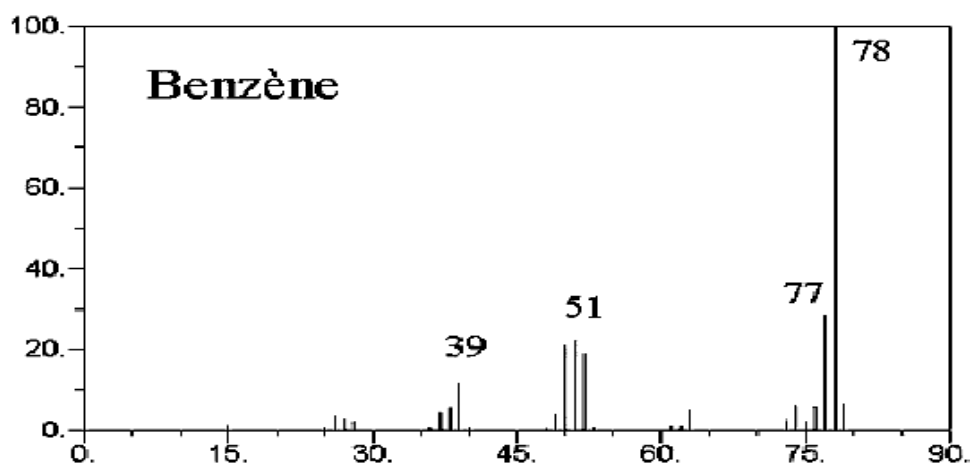
Le cation isopropyle est plus stable que le cation CH_3^+ .

Ordre croissant de stabilité : $\text{CH}_3^+ < \text{RCH}_2^+ < \text{R}_2\text{CH}^+ < \text{R}_3\text{C}^+$

III.6.2. Les composés benzéniques

Ces composés donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours intense car l'ion moléculaire est fortement stabilisé.

a. Le benzène



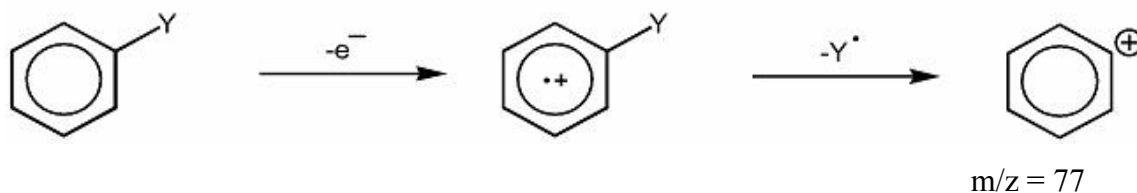
Les fragmentations du benzène produisent des ions caractéristiques :

$m/z = 77$ $[\text{M}-\text{H}]^+$, $m/z = 51$: C_4H_3^+ [$77 - 26$ (acétylène)] et $m/z = 39$: ion cyclique C_3H_3^+ .

b. Les benzènes monosubstitués

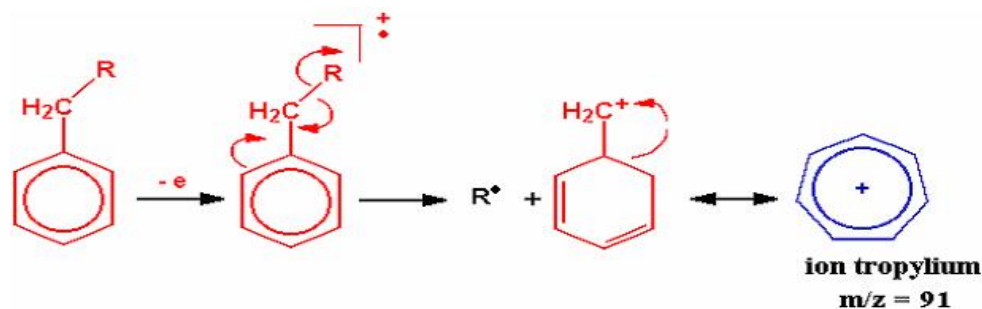
Clivage α

Si le substituant n'est pas un alkyle, les benzènes monosubstitués perdent fréquemment leur substituant pour former le cation phényle à $m/z = 77$.



Clivage β

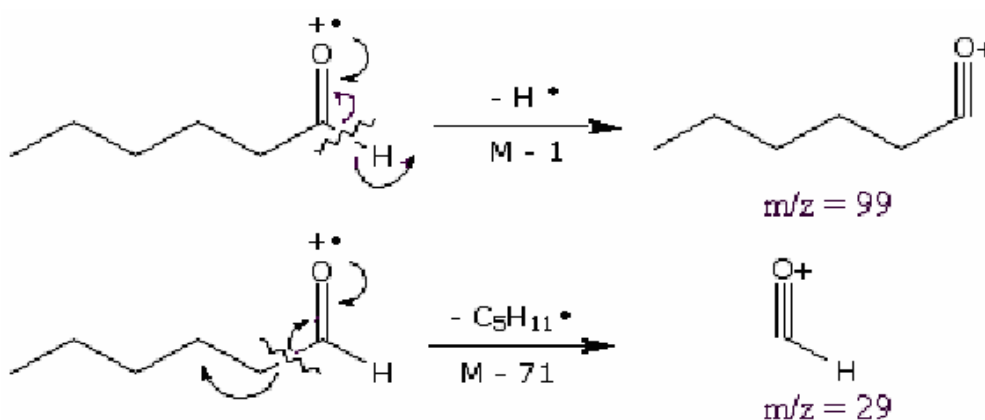
Les benzènes substitués par un groupe alkyle ont une fragmentation prépondérante : la rupture en β du cycle aromatique, appelée rupture benzylique. Ils perdent un hydrogène ou un groupe alkyle de façon à former le cation aromatique **tropylium** à $m/z = 91$.



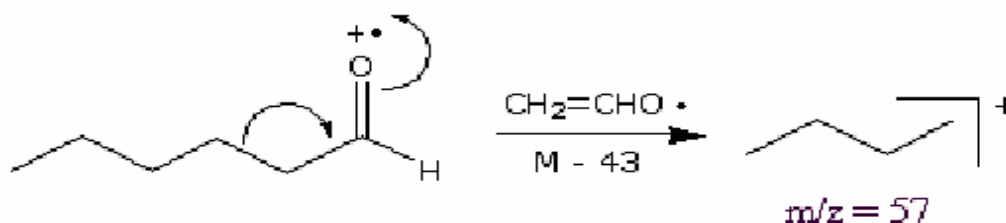
Cet ion est fortement stabilisé et constitue souvent le pic de base du spectre de masse.

III.6.3. Les aldéhydes

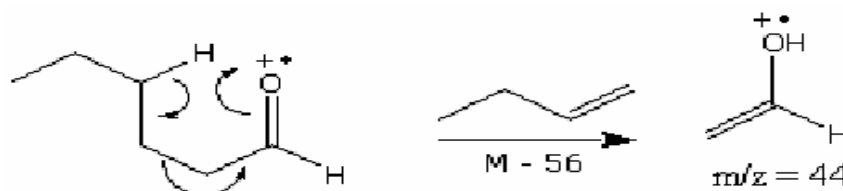
Clivage α



Clivage β

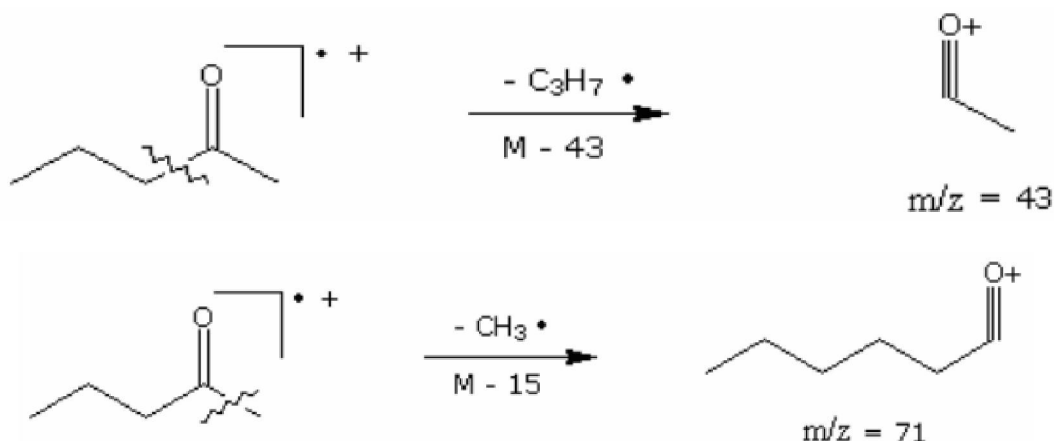


Réarrangement de McLafferty: Dans cet exemple, on a un H en γ de l'insaturation (fonction aldéhyde).



III.6.4. Les cétones et les esters

Le mode de fragmentation le plus fréquent des cétones et des esters ($R'COR''$ et $R'COOR''$) est la rupture en α qui peut donner $R'CO^+$ ou $R''CO^+$.

Clivage α 

III.7. Applications de la spectrométrie de masse

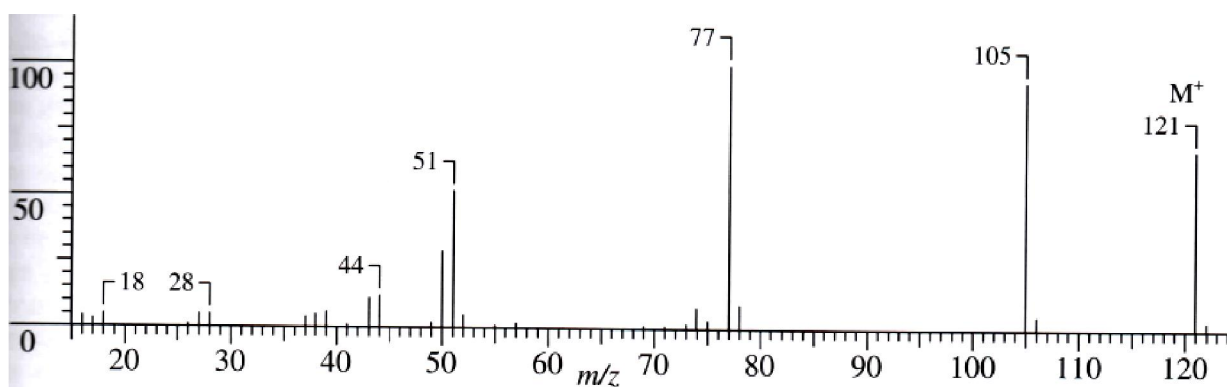
La spectrométrie de masse est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : **chimie organique, dosages, astrophysique, biologie, médecine...**

La **grande sensibilité de détection** de la spectrométrie de masse en fait une technique de choix pour l'étude des œuvres d'art puisqu'elle ne requiert que des **microprélèvements**.

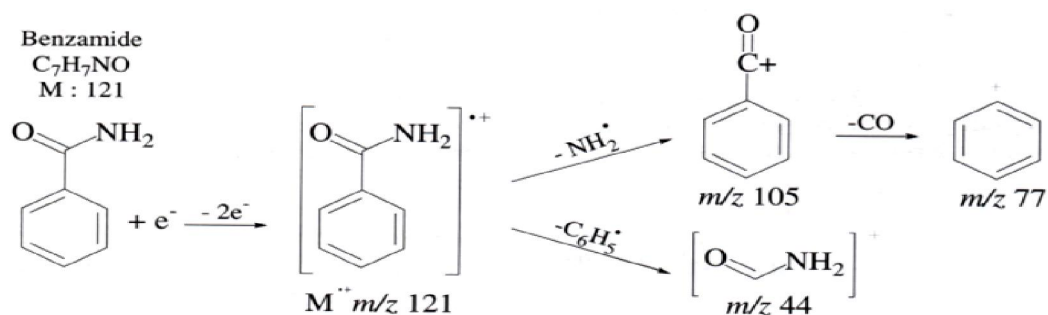
Elle joue aujourd'hui un rôle important dans **les études de pollution de l'environnement** et de **dopage** grâce à sa sensibilité, sa sélectivité et sa possibilité de faire des **analyses quantitatives rapides**.

Exercice d'application :

La figure suivante représente le spectre de masse du **benzamide** avec le schéma des fragmentations expliquant les ions importants.



- Donner les différents types des pics qui peuvent apparaître dans ce spectre, et que représente chacun d'eux ?



Solution d'exercice

Il y a 3 types de pics qui peuvent apparaître dans un spectre de masse :

- **Pic moléculaire M^+** : représente la masse molaire du composé (m/z).
- **Pic de base** : représente l'ion le plus abondant et le plus stable (ce pic est le plus intense)
- **Pics fragments** : représentent les différents ions qui peuvent se produire.

Dans cet exemple :

- Pic moléculaire M^+ : m/z = 121
- Pic de base : m/z = 77
- Pics fragments :

$$m/z = 105$$

$$m/z = 51$$

$$m/z = 44$$

$$m/z = 28$$

$$m/z = 18$$

IV. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

IV. LA SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

IV.1. Introduction

La RMN est une méthode spectroscopique qui date de la deuxième moitié du **XX^{ème}** siècle. Son application principale est l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) utilisée pour la visualisation dans le domaine médical. L'autre grande application concerne la détermination de structures chimiques, des petites molécules aux macromolécules naturelles ou non.

Le principe de la RMN est une excitation électromagnétique des noyaux. En effet, les noyaux sont en rotation sur eux-mêmes, créant ainsi un petit champ magnétique local.

Leur moment magnétique aléatoire normalement, subit une orientation lorsqu'un champ magnétique externe leur est appliqué. L'orientation est parallèle ou antiparallèle au champ magnétique externe. Lorsqu'on applique un deuxième champ magnétique perpendiculaire au premier, la distribution des moments magnétiques des noyaux H est perturbée. On observe alors le retour à l'équilibre de l'aimantation macroscopique, somme de tous les petits moments magnétiques. Après une opération mathématique (transformée de Fourier), on observe le spectre.

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse basée sur le phénomène d'absorption énergétique (d'énergie) comme l'UV-Vis et l'IR.

Dans ce cas l'échantillon absorbe une radiation électromagnétique dans la région **radiofréquence** selon la nature intrinsèque du noyau analysé. Si l'on trace la courbe des fréquences absorbées avec les intensités correspondantes, on obtient le spectre RMN de la substance. Pour que ce spectre puisse être enregistré, il faut absolument satisfaire un certain nombre de conditions liées aux propriétés magnétiques et atomiques du noyau.

IV.2. Spin nucléaire et Moment nucléaire

a. Spin nucléaire \vec{I}

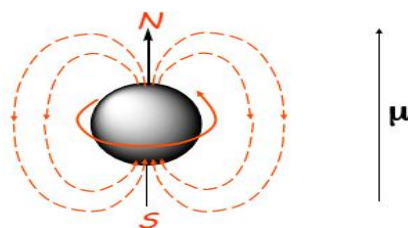
Un noyau A_ZN $\vec{I} = 0$

Nulles, entières ou demi-entières selon les valeurs de A (nombre de masse) et de Z (nombre atomique).

A	Z	\vec{I}	Observation	Exemple
Pair	Pair	Nul	Pas de pic en RMN (0)	^{12}C , ^{16}O
Pair	Impair	Entier	Il y a un pic en RMN (1, 3)	^2H , ^{14}N ; ^{10}B
Impair	Pair		$\frac{1}{2}$ entier, il y a un pic en RMN ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$)	^1H , ^{13}C ; ^{11}B , ^{23}Na ; ^{17}O , ^{27}Al
Impair	Impair			

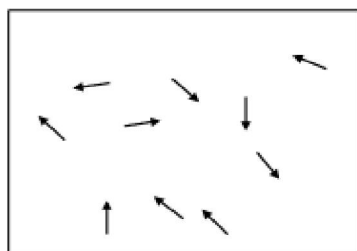
b. Moment nucléaire (magnétique)

La « rotation » des noyaux lui confèrent leur propre **moment magnétique nucléaire (μ)** :



IV.2.1. Effet d'un champ magnétique

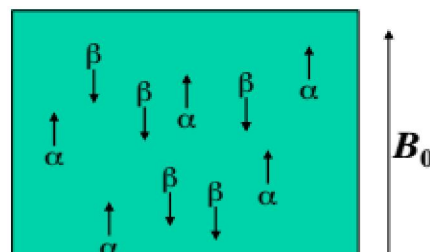
- En absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques des noyaux d'un échantillon sont orientés dans toutes les directions.
- En présence d'un champ magnétique externe (B_0), ces moments magnétiques sont soit (α) ou (β) au champ externe.



$B_0 = 0$

Distribution uniforme

Moment magnétique total nul



$B_0 \neq 0$, à l'équilibre

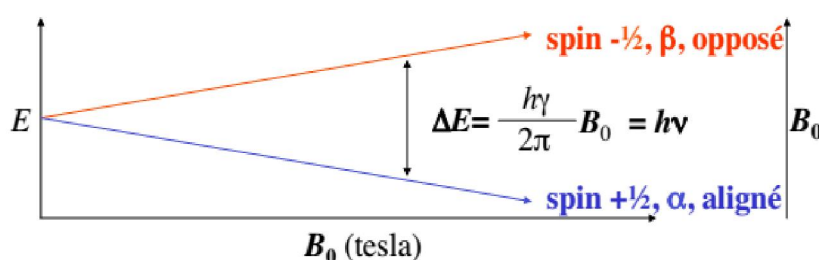
Distribution de populations $\alpha(+1/2)$ et $\beta(-1/2)$

Apparition d'une aimantation macroscopique M_0

La somme des différentes populations de spin donne une aimantation macroscopique M_0 , alignée sur B_0 .

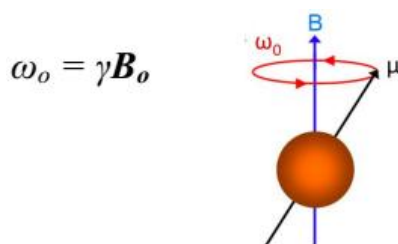
IV.2.2. Équation fondamentale de la RMN

- Les noyaux alignés avec le champ magnétique externe ont un **spin positif** (État α , $+1/2$)
- Les noyaux alignés contre le champ magnétique externe ont un **spin négatif** (État β , $-1/2$)
- La différence d'énergie entre les deux états de spin est reliée à la force du **champ magnétique** :



L'axe de rotation du noyau tournant ne peut pas être exactement orienté parallèlement (ou antiparallèlement) à la direction du champ externe appliqué B_0 (défini selon l'axe z). Il

doit alors précesser (mouvement similaire à celui d'un gyroscope) autour de ce champ à un certain angle et avec une vitesse angulaire donnée par l'expression :



où ω_0 est la vitesse de précession appelée **fréquence de Larmor**.

IV.3. Le déplacement chimique :

Le déplacement chimique rend compte de l'environnement électronique des protons et il varie en fonction de l'hybridation du carbone et des effets électroniques des atomes environnants. Ces deux causes provoquent un environnement magnétique différent pour chacun des noyaux d'hydrogène. Ainsi, lorsqu'on applique un champ magnétique B_0 , le champ magnétique effectif B_{eff} autour du proton considéré est modifié par l'environnement électronique des atomes voisins. Le champ magnétique effectif est donc différent pour chacun des noyaux d'hydrogène : ils ont donc des déplacements chimiques différents.

$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{ind}} \text{ ou bien: } B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$$

où σ est ce que l'on appelle la constante de blindage (ou d'écran). Les déplacements chimiques sont exprimés en unité de fréquence correspondant à une partie par million (ppm) de la fréquence du spectromètre (ν étant proportionnelle à la valeur du champ magnétique) :

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma)$$

Lorsque le déplacement chimique est augmenté par un effet attracteur d'électron (électronégativité), on dit que le proton est **déblindé**. A l'inverse, lorsque le déplacement chimique est faible, le proton est **blindé**.

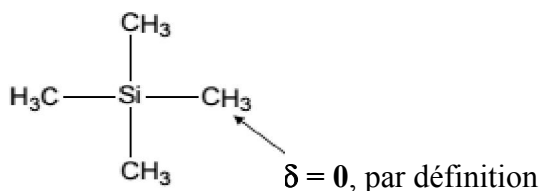
IV.3.1. Molécule de référence

- déplacement chimique (δ) = fréquence de résonance,

$$\delta_i = [(\nu_i - \nu_{\text{TMS}})/\nu_{\text{TMS}}] \times 10^6 \quad \Rightarrow \quad (\text{Hz})/(\text{MHz}) = \text{ppm}$$

Pour comparer les différentes absorptions, on choisit un composé de référence, le **tétraméthylsilane (TMS)**. Ses 12 protons ont tous le même environnement et sont tous fortement blindés. L'absorption se fait à champ fort : B_{TMS} .

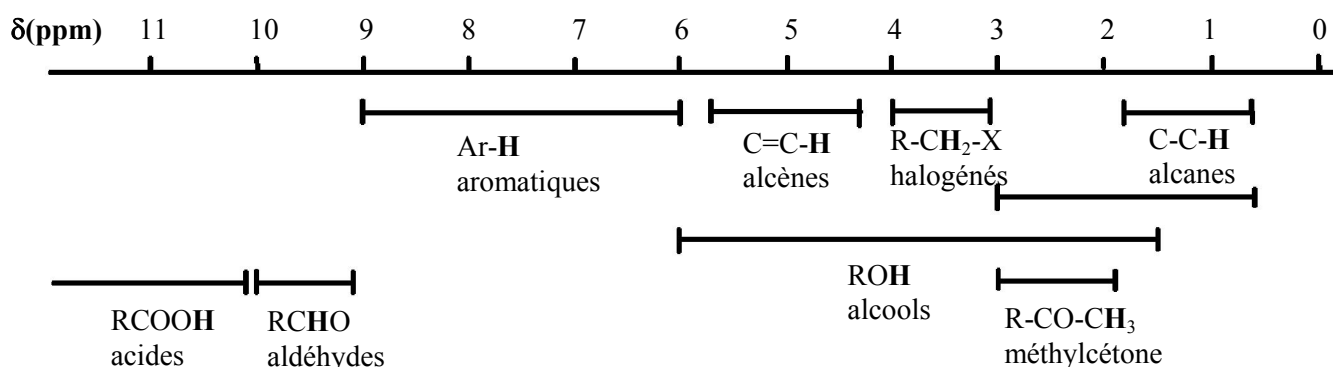
La référence correspondant à $\delta = 0$ correspond au déplacement chimique des H du tétraméthylsilane (TMS).



IV.3.2. Facteurs influençant le déplacement chimique

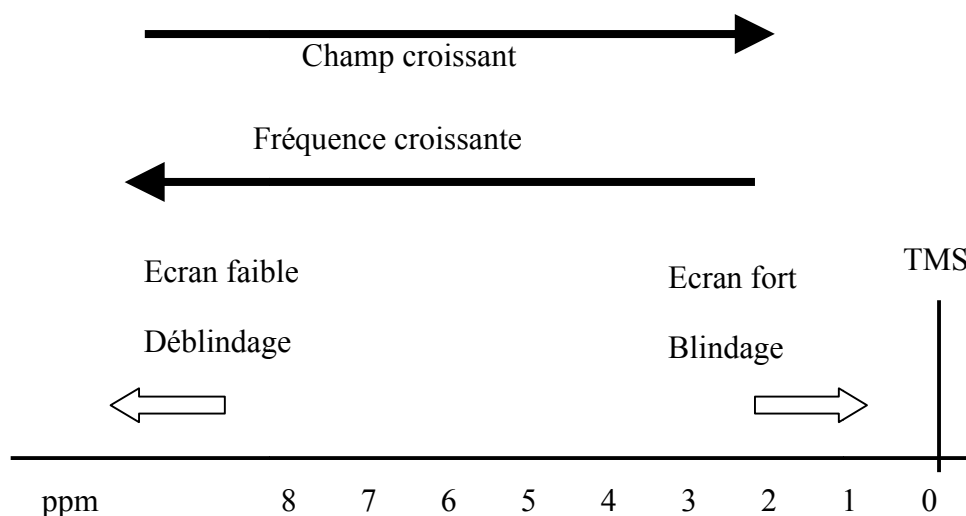
Les déplacements chimiques sont caractéristiques des divers environnements du proton, donc des groupements voisins en chimie organique.

On donne le tableau indicatif suivant (pas à retenir) :



De façon générale :

- Les alcanes sont fortement blindés.
- Dans beaucoup de cas le déplacement chimique peut s'expliquer par l'**électronégativité**.
- Les groupes **aromatiques** induisent de fort déplacement chimique également mais ceci ne s'explique pas par l'électronégativité. Les déblindages s'effectuent par circulation des électrons π . La proximité d'un système aromatique diminue la densité d'électron autour des noyaux proches.
- Ces déplacements chimiques peuvent être très grands de l'ordre de 10 ppm.



IV.3.3. Blindage et déblindage

Les variations de la **densité électronique** autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe.

a. Blindage:

- L'**augmentation** du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une **faible** densité électronique locale ;
- nécessite un champ externe plus **fort** ; ou une plus **forte** fréquence de résonance.



b. Déblindage:

- La **diminution** du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une **grande** densité électronique locale ;
- nécessite un champ externe plus **faible** ; ou une plus **faible** fréquence de résonance.



✓ Degré de substitution

- ❖ en général, plus il y a d'atomes d'hydrogène sur un carbone, plus les noyaux de ces hydrogènes sont **blindés** ;

- blindage des noyaux (δ **diminue**)

Exemple:

	CHR ₃	CH ₂ R ₂	CH ₃ R
δ (ppm)	1.47	1.29	0.91

- ❖ **diminution** de la densité électronique :

- déblindage des noyaux (δ **augmente**)

- ❖ **augmentation** de la densité électronique :

- blindage des noyaux (δ **diminue**)

Exemple :

	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	Si(CH ₃) ₄	CH ₃ NO ₂	CH ₃ O ₂ CR	CH ₃ C(O)R
δ (ppm)	4.26	3.05	2.68	2.16	0.00	4.29	3.68	2.09

✓ Effet d'hybridation

- déblindage des noyaux (δ **augmente**)

Exemple:

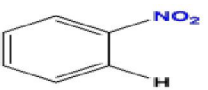
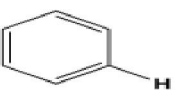
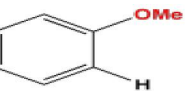
	Ar-H	R ₂ C=CHR	RCH ₂ CH ₃
δ (ppm)	7.26	5.20	0.91

✓ Effet de substituants aromatiques

- ❖ un substituant électrodonneur (soit par forme de résonance ou par effet inductif)

- blindage des noyaux (δ **diminue**)

Exemple:

			
δ (ppm)	8.26	7.26	6.99

IV.4. L'intégration

Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

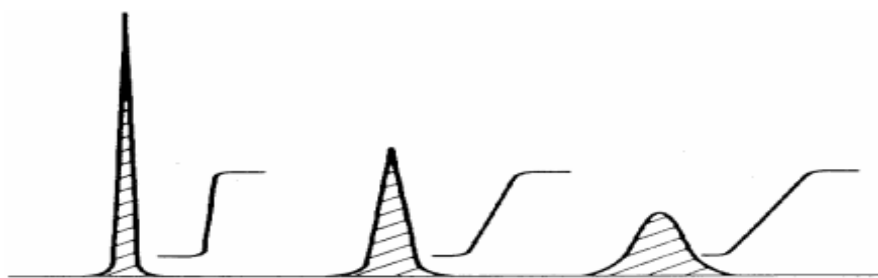
L'intégration correspond à la mesure de la surface du signal. Elle est quelque fois calibrée et permet alors de connaître directement le nombre de protons identiques présents dans le signal. Si cela n'est pas le cas, une indication numérique ou graphique permet de retrouver le nombre de protons par règle de trois, connaissant le nombre total de protons dans la molécule.

IV.4.1. Courbe d'intégration

Dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est mesurée par sa surface. L'intégration des surfaces des signaux se présente sous forme d'une série de paliers. Un dispositif appelé intégrateur permet de mesurer la surface des différents pics ou d'ensembles de pics proches (appelés massifs).

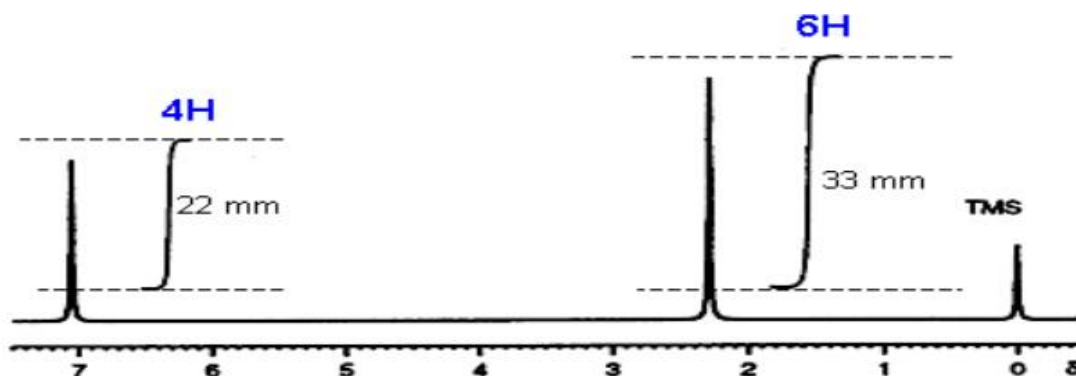
L'aire sous un pic est proportionnelle aux nombres de protons équivalents

L'appareil trace alors sur le spectre une courbe possédant des paliers appelée courbe d'intégration. Le rapport des hauteurs entre deux paliers est égal au rapport des nombre de protons impliqués dans les massifs correspondants. La courbe ne donne donc pas le nombre absolu de protons d'un pic mais leur proportion relative dans ce pic.



La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre de H correspondants.

Exemple : Spectre RMN (^1H) du p-xylène



IV.4.2. Le couplage spin/spin de premier ordre

De nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule contient de protons. En effet, la résonance des protons équivalents produit un groupe de pics centrés sur δ et équidistants les uns des autres.

Ceci est dû aux interactions des protons avec les protons voisins. Deux noyaux peuvent interagir au travers de la molécule par le biais de la liaison chimique. Cette interaction n'est pas négligeable et donne une structure fine au spectre RMN.

IV.4.2.1. Couplage 1 : 1



H_a et H_b sont non équivalents

La présence d'un proton sur le carbone voisin se traduit par un dédoublement du pic d'absorption de H_a .

La distance entre les 2 pics est appelée constante de couplage J . Elle est de l'ordre de 6 à 10 Hz.

On dit que la résonance de H_a par le couplage avec H_b donne un doublet de constante de couplage J_{ab} . De la même façon, la résonance de H_b se traduit par un doublet.

IV.4.2.2. Couplage 2 : 1

La présence de **deux** protons équivalents voisins entraîne un couplage de constante équivalente : on observera ainsi un triplet d'intensité 1 : 2 : 1



H_a et H_b sont non équivalents

La résonance de H_a par le couplage avec H_b donne un doublet lui-même scindé en deux doublets de constante de couplage J_{ab} : on obtient un triplet d'intensité 1 : 2 : 1. On obtient au final.



IV.4.3. La multiplicité (règle des n+1)

La multiplicité, c'est-à-dire le nombre de raies formant le signal, dépend du nombre de voisins du proton considéré. Nous ne traiterons ici que les cas pour lesquels les voisins sont chimiquement et magnétiquement équivalents. Un proton présentera un signal comprenant **(n+1)** pics où **n** est le nombre de protons voisins et l'intensité des pics suit le **triangle de Pascal** :

Nombre de H voisins, (N)	Nombre de pics, (N+1)	Nom du Multiplet	Rapports d'aire des pics
0	1	Singulet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1 : 1
2	3	Triplet (t)	1 : 2 : 1
3	4	Quadruplet (q)	1 : 3 : 3 : 1
4	5	Quintuplet (quin)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	Sextuplet (sex)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	7	Heptuplet (hept)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Exemple :

Le butanone

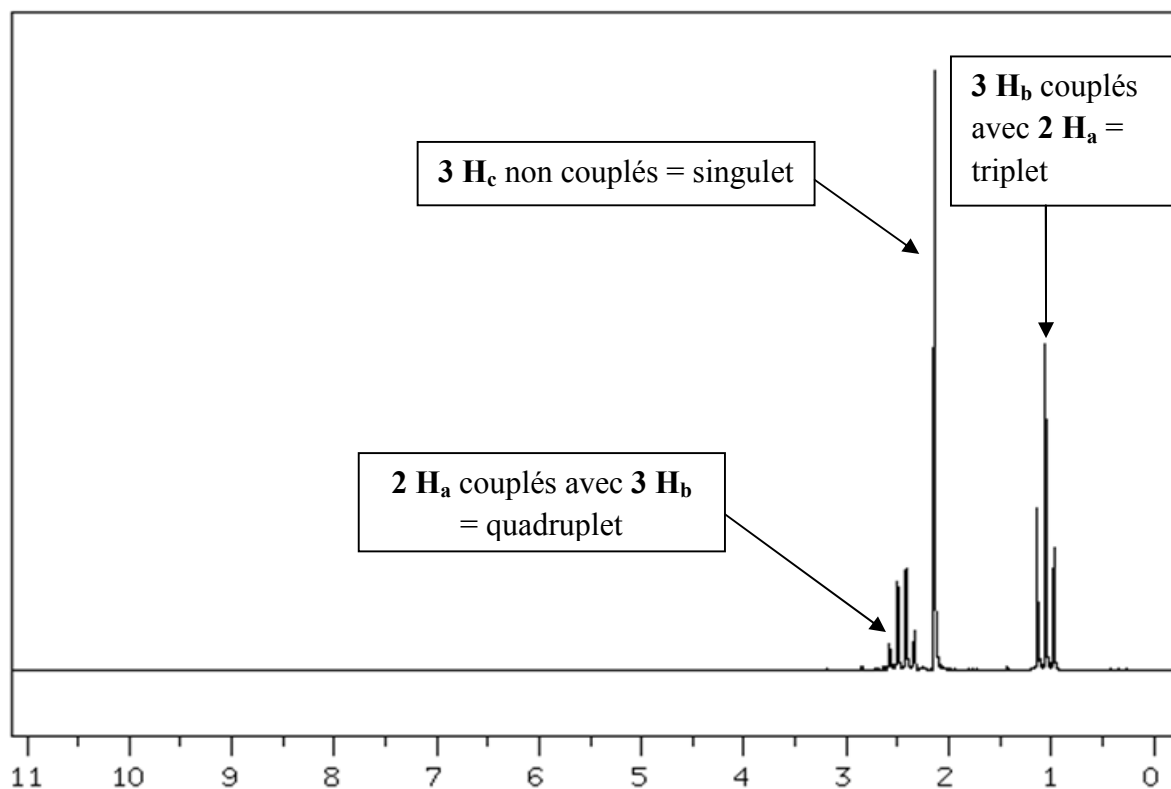
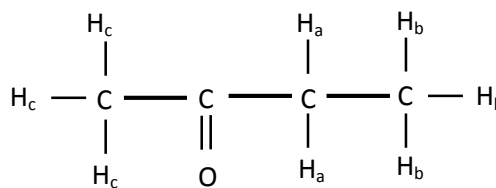
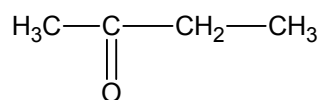
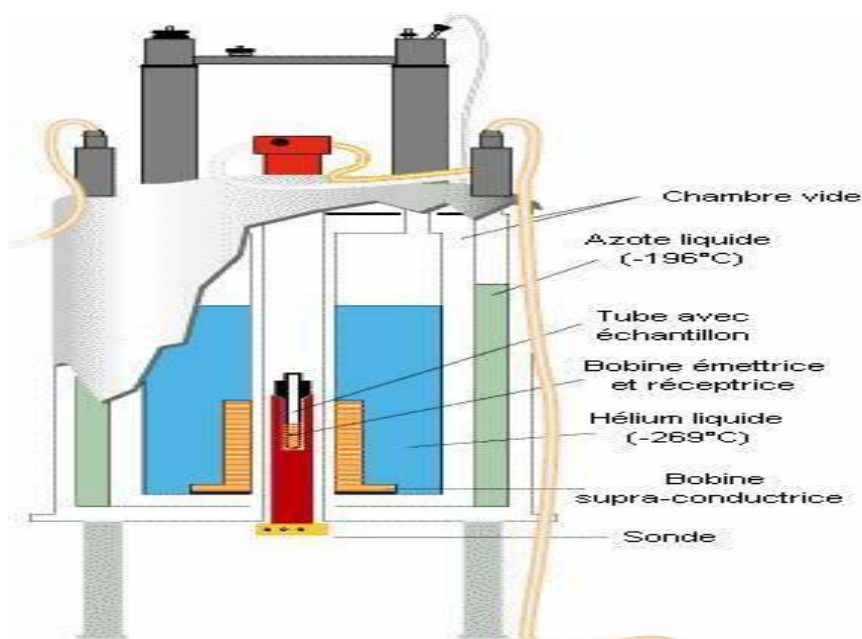
**IV.5. Appareillage**

Schéma de principe d'un spectromètre RMN ;

IV.5.1. Echantillonnage :

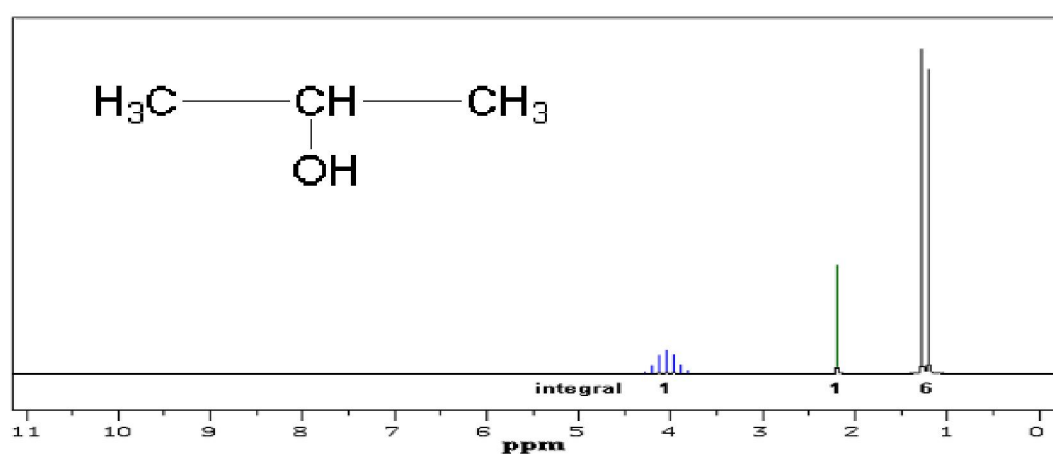
Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes. En effet, les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

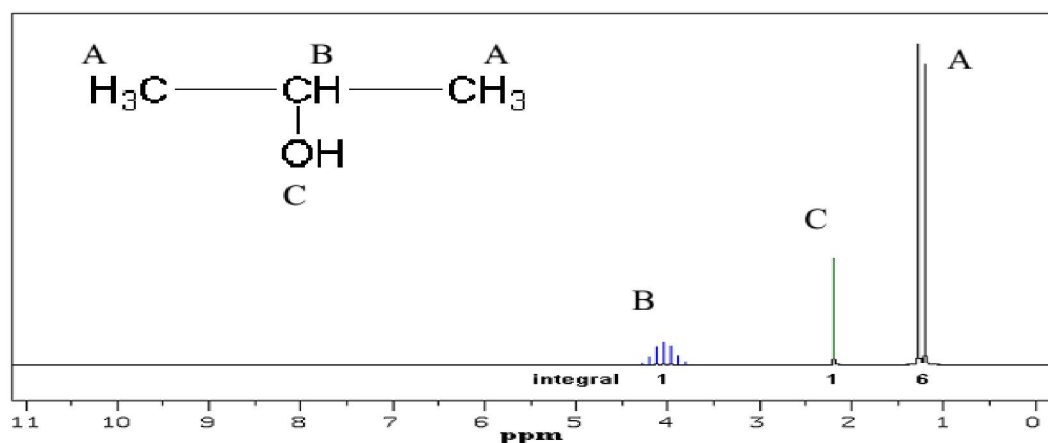
Solvants employés : CCl_4 , CDCl_3 , CD_3COCD_3 , CD_3OD_3 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, D_2O , DMSO-d_6 ...

IV.5.2. Traitement des résultats :

❖ Analyse d'un spectre RMN (^1H)



Solution :



- Le groupe **C** n'a pas de proton voisin et ne contient qu'un proton : **1** raie et intégrale **1**
- Le groupe **B** a **6 protons voisins** et contient **1 proton** : **7** raies et intégrale **1**
- Le groupe **A** a **1 protons voisin** et contient **3 proton** : **2** raies et intégrale **3** mais la symétrie que les deux groupes **A** se comportent de la même façon donc leurs raies se superposent et l'intégrale monte à **6**.

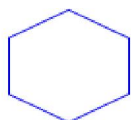
❖ Calcul du nombre d'insaturations

- ♦ un alcane saturé de **n** carbones aura **2n+2** hydrogènes
 - **O** s'insère sans changer la formule
Exemple : $C_nH_{2n+2}O_m$
 - **F**, **Cl**, et **Br** (les X) remplacent un **H**
Exemple : $C_nH_{2n+2-m}X_m$
 - **N** implique un **H** additionnel
Exemple : $C_nH_{2n+2+m}N_m$
- ♦ on calcule la différence entre le nombre de **H** dans un alcane saturé est le nombre de **H** présents dans la molécule ;
- ♦ on divise cette différence par 2 pour avoir le nombre d'unités d'insaturation ;
- ✓ chaque unité d'insaturation représente une paire de **H** qui manque dans la structure, à cause de la présence d'un **cycle** ou d'un **lien π** .

❖ Unités d'insaturation

- ♦ L'absence d'une paire d'hydrogènes par rapport au nombre dans la molécule saturée représente une unité d'insaturation.

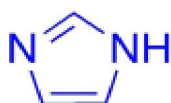
Exemple 1:



Le cyclohexane C_6H_{12} : $(2n + 2) = 2(6) + 2 = 14$

$$I = (14-12)/2 = 1 \quad (1 \text{ cycle})$$

Exemple 2:



L'imidazole $C_3H_4N_2$: $(2n + 2 + m) = 2(3) + 2 + 2 = 10$

$$I = (10-4)/2 = 3 \quad (1 \text{ cycle} + 2(=))$$

Exemple 3:



Le benzène C_6H_6 : $(2n + 2) = 2(6) + 2 = 14$

$$I = (14-6)/2 = 4 \quad (1 \text{ cycle} + 3(=))$$

TECHNIQUES ATOMIQUES :
LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION ATOMIQUES

V. LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION ATOMIQUES

V.1. Introduction

La spectroscopie atomique s'applique à l'analyse qualitative et quantitative d'environ 70 éléments. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend du **ppm** au **ppb**. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité élevée et le coût modéré constituent autant d'atouts supplémentaires de la méthode. Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels (ou quelques ions monoatomiques tels que Fe^+ , Mg^+ ou Al^+) soient bien séparés les uns des autres.

V.2. Les sources de spectres atomiques

a. La spectroscopie d'émission

La plupart des éléments (>60) du tableau périodique peuvent être analysés par absorption atomique. Pourquoi alors recourir à des méthodes telles que l'émission atomique? Or les techniques d'émission atomique en flamme et en plasma sont largement utilisées, ce qui ne serait pas le cas si les chimistes analyticiens n'y voyaient pas des avantages par rapport à la spectroscopie d'absorption.

Les techniques d'émission atomique présentent deux avantages majeurs.

- Certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et moins d'interférences.
- L'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives, ce qui n'est pas le cas en absorption. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans une spectroscopie d'émission. Cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément, ce qui représente un gain de temps appréciable, et donc un gain d'argent, même si un spectromètre d'analyse multi-éléments en émission coûte beaucoup plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique.

b. La spectroscopie d'absorption

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple.

La méthode est :

- Quantitative
- Relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- Elle est peu chère : de 100 à 2000 €.

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm).
- Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de BEER-LAMBERT, car sa dynamique est limitée.
- L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).

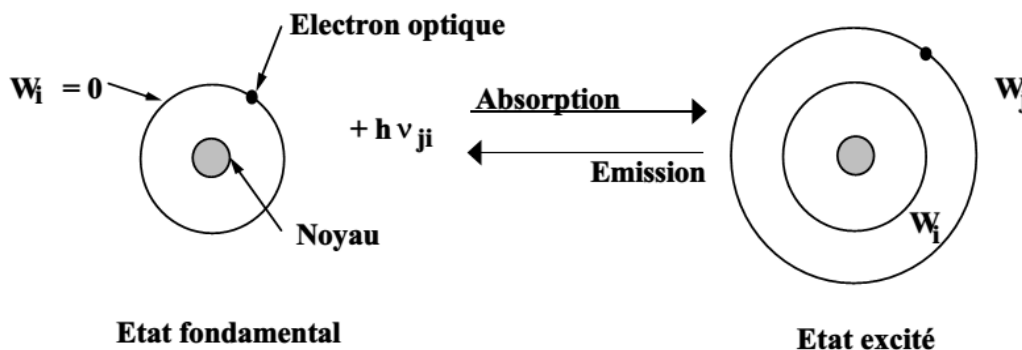
V.2.1. Principe de fonctionnement

V.2.1.1. Fondements des méthodes de mesure par absorption atomique

a. Règle de BOHR

Dans le cas particulier de l'absorption atomique, on travaille sur des atomes libres à l'état fondamental ($W_i = 0$): ces atomes peuvent absorber des photons et passer ainsi à leurs différents états excités peu nombreux à cause des règles de sélection qui interdisent le nombre total de combinaisons que l'on pourrait réaliser entre les états excités et l'état fondamental. Pour un atome, on peut donc faire de l'absorption sur les raies qui correspondent au passage état fondamental - états excités, mais avec une sensibilité différente liée aux coefficients d'Einstein différents pour chaque niveau excité. Ces raies sont appelées raies de résonance bien que l'on réserve quelquefois cette appellation à la plus sensible d'entre elles.

On peut schématiser cette interaction matière-rayonnement par la figure suivante :



Interaction rayonnement-matière ;

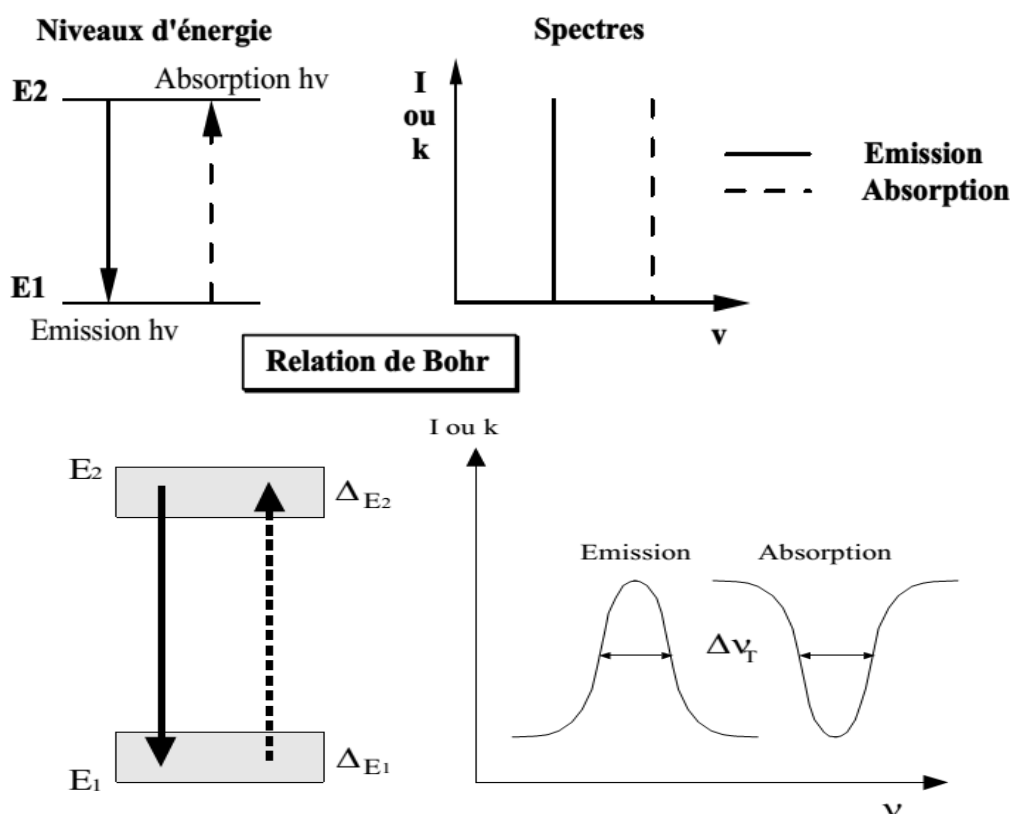
Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants (voir quantification des niveaux d'énergie), et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément

absorbant, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments que l'on a décidé de doser.

b. La validité de la loi de BOHR

Cette représentation et l'application de la règle de BOHR sont insuffisantes pour rendre compte des observations. En effet, d'après ce qui précède, on n'explique pas la "largeur" des raies d'émission et d'absorption. Or celle-ci est déterminante dans le choix de la technique utilisée, notamment au niveau du choix de la source lumineuse.

D'après la loi de Bohr les niveaux d'énergie et les spectres devraient présenter l'allure suivante:



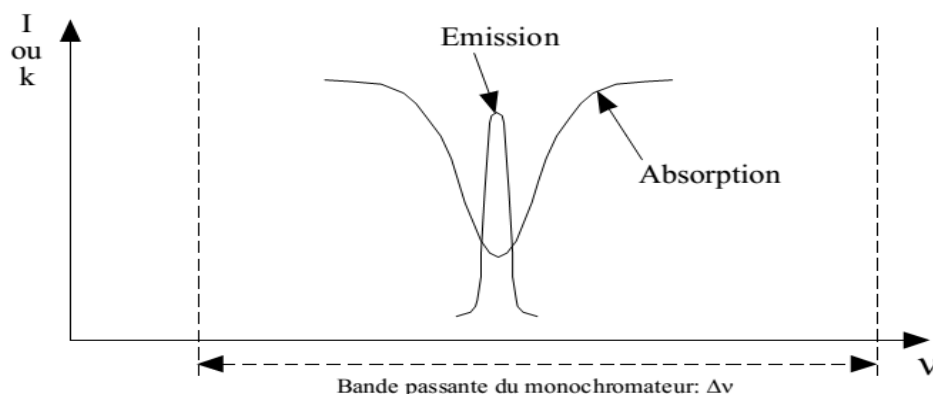
Nous verrons que ces phénomènes de largeur des raies et des profils d'absorption peuvent avoir une grande importance en spectrophotométrie d'absorption atomique. On tiendra compte de ce phénomène en utilisant une source d'atomes émetteurs donnant des raies de largeur plus fine que les profils d'absorption des mêmes atomes, les maxima des raies émises et des profils d'absorption restant les mêmes pour un atome donné et une transition électronique donnée.

V.2.1.2. Conséquences sur le choix de la source lumineuse

Les raies d'émission mais aussi les profils d'absorption ne sont pas discrets. Ils ont une certaine largeur.

L'idéal serait d'utiliser une raie monochromatique de la longueur d'onde correspondant au maximum du profil d'absorption. Mais pour obtenir une telle raie, il faudrait des

monochromateurs de très haute qualité, ce qui rend l'appareil très cher. Les monochromateurs qu'on utilise habituellement ont une bande passante beaucoup plus large que la bande dans laquelle un atome absorbe. Avec une telle source de lumière "continue", une mesure est possible mais la sensibilité est très basse car seule une très faible partie de l'intensité est absorbée par les atomes.



V.2.2. Atomisation

Il s'agit donc obtenir des atomes à l'état fondamental, relier l'absorption causée par ces atomes à leur nombre et ensuite ce nombre à leur concentration dans la solution à doser.

Pour obtenir des atomes libres, deux méthodes sont possibles suivant les éléments que l'on a à doser.

Si l'on doit doser du mercure ou des éléments pouvant former des hydrures, ceux-ci sont facilement libérés sous forme atomique. Pour les autres éléments, il faut atomiser. Pour obtenir des atomes libres à partir d'un échantillon, une technique consiste à chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes ions ou molécules). D'autres méthodes sont également détaillées dans la mise en œuvre. Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergétique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 K.

Proportion d'atomes excités

Les états excités présentent un niveau énergétique supérieur à l'état fondamental. Or tout système tend à évoluer vers un état de moindre énergie. Il en résulte que les états excités sont instables et que la probabilité pour un atome de se trouver à l'état excité est plus petite que celle d'exister à l'état fondamental. De plus la probabilité diminue au fur et à mesure que

l'état énergétique est plus élevé. Cette règle est traduite quantitativement par la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann qui permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition. En désignant par N_0 le nombre d'atomes à l'état fondamental et par N_e celui à l'état excité, on a :

$$\frac{N_e}{N_0} = g \cdot \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]$$

T : température absolue en kelvins ;

g : rapport des poids statistiques des états e et 0 de l'élément considéré (nombre entier) ;

ΔE : écart d'énergie (joules) entre les deux populations concernées e et 0 ;

k : constante de Boltzmann ($k = R/N = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

Les valeurs courantes des différents paramètres de l'expression précédente montrent que les atomes demeurent pratiquement tous à l'état fondamental et cela d'autant plus que l'écart ΔE est plus grand et la température moins élevée.

Tableau : Rapport N_e/N_0 pour quelques éléments à différentes températures.

Elément	λ (nm)	E (eV)	g	2000K	3000K	4000K
Na	589	2.1	2	1.0×10^{-5}	6.0×10^{-4}	4.5×10^{-3}
Ca	423	2.93	3	1.2×10^{-7}	3.6×10^{-5}	6.1×10^{-4}
Cu	325	3.82	2	4.8×10^{-10}	7.3×10^{-7}	3.1×10^{-5}
Zn	214	5.79	3	7.3×10^{-15}	5.7×10^{-10}	1.5×10^{-7}

Avec les détecteurs actuels comportant un photomultiplicateur, il suffit, pour faire une mesure fiable, que le rapport N_e/N_0 soit supérieur à 10^{-7} .

V.2.3. Mesures

V.2.3.1. Loi de BEER-LAMBERT

L'absorption est un phénomène probabiliste et il faut avoir suffisamment de photons et d'absorbants pour pouvoir étudier le phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent). On peut remarquer que l'absorption est limitée par deux "bornes" :

- S'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorbé et le milieu sera parfaitement transparent (quel que soit d'ailleurs les longueurs d'onde des photons) ;
- Si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, plus aucun photon ne va arriver au détecteur et le milieu sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption.

C'est pour cette raison que les absorptions (ou) les transmissions sont exprimées en pourcentage, le premier cas correspondant à une absorption de 0% (ou une transmission de

100%), le deuxième cas correspond quant à lui à une absorption de 100% (ou une transmission de 0%) dans la bande d'absorption.

Pour les cas intermédiaire, l'absorption va varier entre 0 et 100% suivant la concentration, mais suivant aussi la longueur d'onde des photons, l'absorption étant maximum (pour une concentration donnée) au maximum du profil d'absorption.

Dans les techniques de spectrophotométrie d'absorption, on va donc utiliser des rayonnements considérés comme "monochromatiques", c'est-à-dire plus étroits que les profils d'absorption, et si possible centrés sur les maxima d'absorption où l'absorption est maximum pour une concentration donnée. Dans certains cas (spectrophotomètre d'absorption moléculaire) il faudra rechercher ces maxima d'absorption en traçant d'abord le spectre d'absorption, puis sélectionner un rayonnement "monochromatique" centré sur le maximum de la bande d'absorption, puis établir la relation entre l'absorption et le nombre d'absorbants, à cette longueur d'onde.

Pour l'établissement de la loi de BEER-LAMBERT on suppose donc que l'on dispose d'un rayonnement monochromatique (ou du moins de largeur plus fine que le profil d'absorption) d'intensité constante $I_{0\lambda}$ à la longueur d'onde λ correspondant en général au maximum du profil d'absorption. Comme on l'a vu dans le paragraphe sur les largeurs de raies, cette approximation est justifiée.

V.2.3.2. Expressions de la loi

On obtient:

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log [I_0(\lambda)/I(\lambda)]$$

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot c$$

avec:

ε : constante qui dépend de l'atome absorbant.

L : longueur de la flamme.

c : concentration de la solution en élément absorbant.

$A(\lambda)$: s'appelle l'absorbance ou densité optique.

En effet : Le % A varie entre 0 et 100 et le % T varie entre 100 et 0.

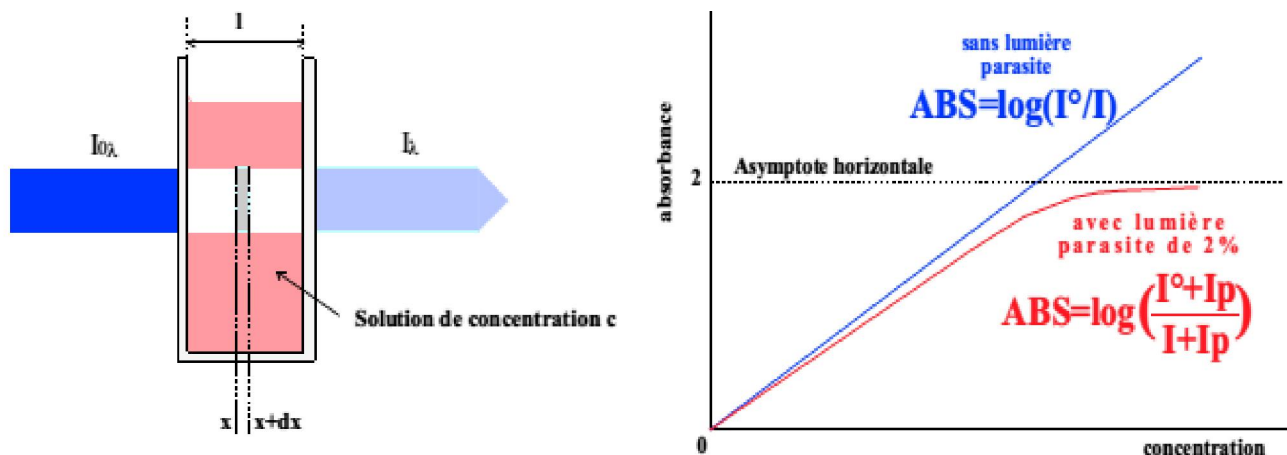
Quand la concentration varie entre 0 et ∞ , l'absorbance ABS varie en théorie elle aussi de 0 à ∞ . Une absorbance de 3 signifie que seulement 1 photon sur 1000 parvient au détecteur et 1 sur 10000 pour une absorbance de 4.

L'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes, ce qui est à la base de l'analyse quantitative.

Lorsqu'on veut faire de l'analyse quantitative par spectrophotométrie d'absorption:

- On mesure d'abord le profil ou la bande d'absorption pour déterminer le ou les maxima de ϵ (avec une solution de concentration donnée permettant une absorption suffisante).
- On choisit alors la longueur d'onde λ pour laquelle ϵ est maximum. Comme ϵ varie avec λ , on aura intérêt, pour une concentration donnée, à choisir la longueur d'onde pour laquelle ϵ est maximum, afin d'avoir l'absorbance la plus élevée possible.
- On établit une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration connue des solutions étalon.

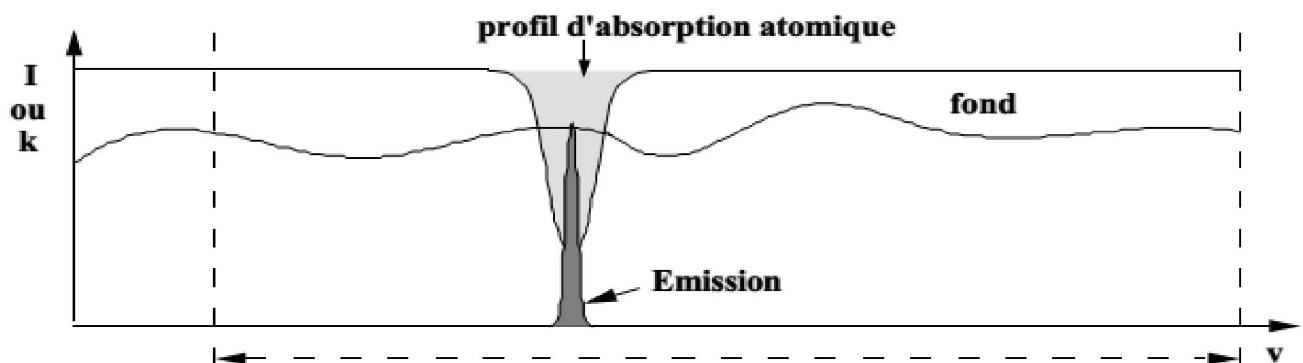
On doit obtenir une droite (ABS = $\epsilon \cdot l \cdot c$) passant par l'origine et dont la pente est ($\epsilon \cdot l$).



Loi de Beer-Lambert ;

V.2.3.3. Principe de la mesure

Dans le cas de l'absorption, on envoyait sur les atomes à doser un faisceau d'intensité connue, de longueur d'onde bien choisie et on mesurait l'intensité transmise, pour en déduire le nombre d'atomes absorbants présents dans la flamme. Les atomes dosés étant en large majorité à l'état fondamental car les températures habituelles de flamme sont de l'ordre de 2000 à 3000 K ce qui ne suffit pas à exciter une grande proportion d'atomes.



V.2.4. Appareillage

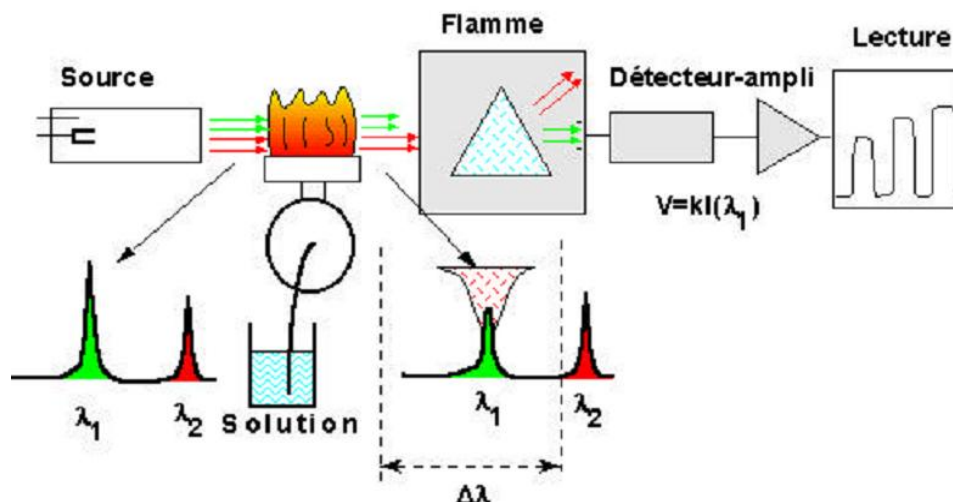


Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique ;

V.2.4.1. Méthodes de préparation des échantillons

Pour accéder à des atomes libres, il existe plusieurs moyens suivant l'état du produit, mais il faudra de toute façon en détruire une partie. Il faudra de plus que le nombre d'atomes obtenus soit représentatif de leur proportion dans le produit pour pouvoir rendre un résultat quantitatif. Il existe plusieurs méthodes d'obtention d'atomes libres à partir d'échantillons :

- ◆ chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergétique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.
- ◆ soumettre l'échantillon à un bombardement d'électrons ou d'ions: arc ou étincelle électrique ou pulvérisation cathodique (métaux et alliage) dans lesquels les atomes seront alors excités et ionisés, ce qui conduira plutôt à une spectrométrie d'émission.
- ◆ chauffer l'échantillon dans un four à très haute température ou l'introduire dans une flamme ou un plasma capable de dissocier les particules.

Dans ce cas, pour des raisons techniques, il est préférable d'introduire une solution obtenue à partir d'une dissolution de l'échantillon (introduction plus faible et plus fidèle de l'échantillon, préparation d'étalons identiques aux échantillons, suppression d'interactions possibles et mal connues à haute température...).

V.2.4.2. Cellules de mesure

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

a. La flamme

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent.

Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental.

b. Le four graphite

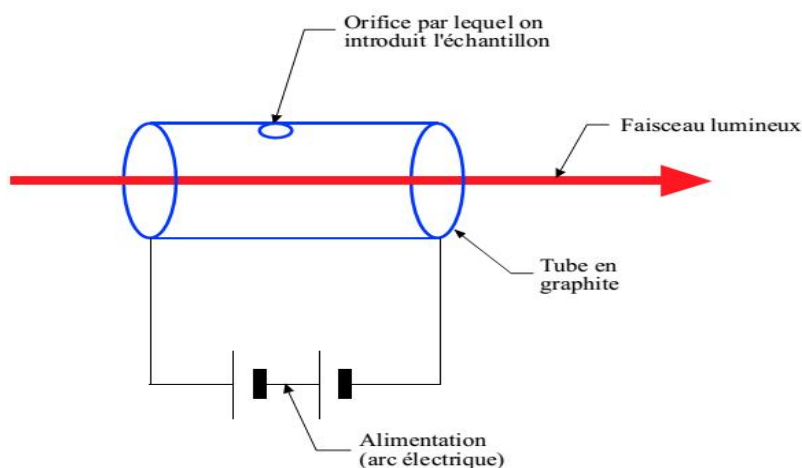
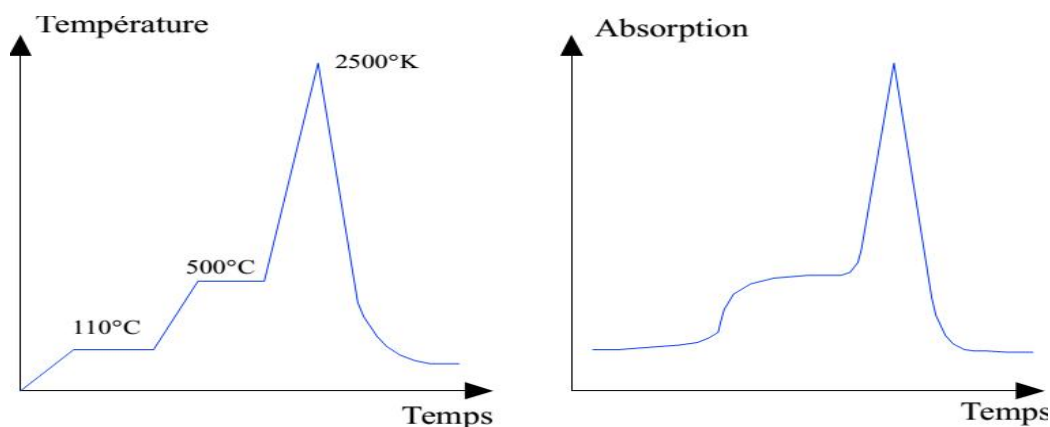


Schéma du four graphite ;

La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes:

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage à 110 °C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
- Le chauffage jusqu'à 500-600 °C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- Chauffage rapide jusqu'à 2000-3000 K: l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
- Cette méthode a un avantage particulier: elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- Les éléments les plus nobles comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres.

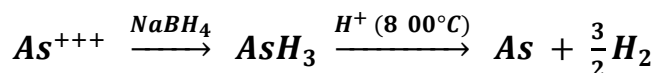


Programmation de température du four ;

V.2.4.3. Vaporisation chimique

Le système Mercure/Hydrure est utilisé pour la détermination à haute sensibilité du mercure et d'éléments qui forment des hydrures métalliques tels que : l'arsenic (As), le bismuth (Bi), l'étain (Sn), le sélénium (Se) qui sont difficilement réduits à l'état atomique quand ils sont dans des états d'oxydation élevés. Pour doser ces éléments, on fait réagir l'échantillon, en amont du spectrophotomètre, sur un agent réducteur constitué par du borohydrure de sodium (NaBH_4) ou du chlorure stanneux SnCl_2 en milieu acide. Il se forme un hydrure volatil de l'élément qui est entraîné par un gaz de balayage vers une cellule en quartz placée dans la flamme du brûleur.

Exemple de la réduction d'un sel d'arsenic par le borohydrure de sodium :



Les hydrures, facilement thermolysés vers 1000 K, libèrent l'élément à l'état d'atomes.

On utilise de préférence une source lumineuse constituée par une lampe sans électrodes.

a. Les hydrures

Les hydrures gazeux des métaux sont produits chimiquement par addition de borohydrure de sodium. Les hydrures gazeux et l'hydrogène produits par la réaction sont ensuite envoyés dans une cellule en quartz chauffée au moyen d'une purge d'argon.

Lorsque la vapeur de l'échantillon est atomisée dans la cellule, un signal en forme de pic se produit, dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser dans l'échantillon.

b. Le mercure

Quant au mercure, il n'est pas transformé en hydrure, mais il reste à l'état métallique (Hg^0) on utilise par conséquent une cellule spéciale qui n'a pas besoin d'être portée dans une

flamme. C'est la méthode « à vapeur froide » mise en application dans des appareils spécialisés (réduction par SnCl_2).

V.2.5. Utilisation pratique dans le cas le plus classique

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie permet en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/L). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse monoélément).

Le spectromètre doit être préalablement étalonné: l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace donc une droite d'étalonnage ABS en fonction de la concentration connue de solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

Exercices d'application :

Exercice 1

En admettant que la réponse du détecteur d'un photomètre de flamme soit proportionnelle à la concentration de l'élément passé à l'état excité par effet de la température, par quel facteur est multiplié le signal lorsque la température passe de 2000 à 2500 K ?

On établira l'expression littérale, puis on l'appliquera au cas de l'élément sodium, dont la raie de résonance est à 589 nm.

Solution d'exercice 1

Pour une température donnée :

$$R = N_e/N_0 = g \cdot \exp(-\Delta E/kT)$$

En désignant par R_2/R_1 le rapport des deux valeurs de R à 2000 et à 2500 K, on trouve :

$$R_2/R_1 = 11,5$$

Le dosage sera environ 12 fois plus sensible à 2500 qu'à 2000 K.

Exercice 2

Parmi les nombreux dérivés commerciaux utilisés en complexométrie de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) on trouve le sel mixte de Zn/Na contenant 1 atome de zinc et 2 atomes de sodium par molécule d'EDTA. Ce sel mixte se présente sous forme d'un hydrate cristallisé. On veut calculer le nombre de molécules d'eau de cet hydrate en dosant le zinc par absorption atomique.

La solution échantillon est préparée en dissolvant 35,7 mg de cet hydrate dans 100 mL d'eau. On prélève 2 mL de cette solution que l'on complète à 100 mL avec de l'eau.

L'étalonnage est réalisé à partir de 5 solutions étalons de zinc ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

<i>Solutions</i>	<i>Concentration (mg/L)</i>	<i>Absorbance</i>
Blanc	0.00	0.0006
Standard 1	0.50	0.2094
Standard 2	0.75	0.2961
Standard 3	1.00	0.3674
Standard 4	1.25	0.4333
Standard 5	1.50	0.4817
Echantillon	$C = ?$	0.3692

a) La largeur de fente de l'appareil d'absorption atomique utilisé a la valeur de 1 nm. Que représente ce paramètre ?

b) L'appareil propose une courbe d'étalonnage telle que $C=0,99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour une absorbance de 0,3692. Calculer le nombre de molécules d'eau du sel Zn/Na.

c) En utilisant la méthode de régression linéaire pour trouver l'équation de la droite d'étalonnage, quelle valeur de la concentration C ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) trouve-t-on ?

Données: $H=1,01$; $C=12,0$; $N=14,01$; $O=16,00$; $Na=22,99$; $Zn=65,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Solution d'exercice 2

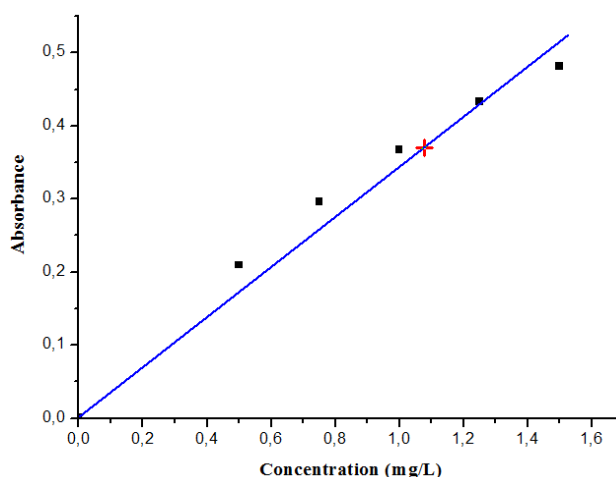
a) Il s'agit de la bande spectrale qui est sélectionnée par la fente de sortie et qui atteint le détecteur.

b) La formule brute de l'acide EDTA est $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ celle du sel mixte de zinc et de sodium, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Zn}$.

À l'état anhydre, ce sel a pour masse $399,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle du sel hydraté est de $471,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il s'agit donc d'un hydrate à 4 molécules d'eau ;

c) $C=1,14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



ANNEXES DES SPECTROSCOPIES

Tableau : Bandes d'absorption caractéristiques de quelques groupements fonctionnels.


Groupe	Fonction	Région (cm^{-1})	Intensité
C-H	Alcane	2965-2850	moyenne (m) ou Forte (F)
	-C-D	2200	moyenne ou Forte
	-C-H	1340	faible (f)
	-CH ₂	1465	moyenne (m)
	-CH ₃	1470-1430 1380-1370	moyenne moyenne ou Forte
	Alcène	3095-3010 1000-700	moyenne (m) Forte (F)
	Alcyne	3300 (Approx.)	moyenne ou Forte
		642-615	moyenne (m)
	Aldéhyde	2900-2820	faible ou moyenne
		2775-2650	faible ou moyenne
		975-780	faible (f)
	N-méthyle	2820-2760	moyenne ou Forte
C-C	Alcane	1200-700	faible (f)
	Alcène (a)	1680-1620	variable
	Alcyne (a)	2260-2100	variable
	R-C≡C-H	2140-2100	faible (f)
	R-C≡C-R	2260-2190	variable
C-O	Alcool ; Ester ; Ether ; Acide Carboxylique	1300-1000	Forte (F)
C=O	Cétone	1725-1705	Forte (F)
	Aldéhyde	1740-1720	Forte (F)
	Acide Carboxylique	1725-1700	Forte (F)
	Ester	1750-1730	Forte (F)
	Amide	1700-1630	Forte (F)
	Anhydride	1850-1800	Forte (F)
O-H	<u>Alcool</u> : Monomère Associé en Dimères Associé en Polymères		
		3670-3580	variable et fine
		3550-3450	variable et fine
	<u>Acide Carboxylique</u> : Monomère Associé Déformation hors du plan (O-H)	3400-3200	Forte et Large
		3550-3500	variable et Large
		3300-2500	moyenne (m)
		995-890	variable
O-O	Peroxyde	890-830	faible (f)
N-H	Amine primaire : libre (b)	3400-3300	moyenne (m)
		3530-3400	moyenne (m)
	Amine secondaire libre (b)	3500-3300	moyenne (m)
	Amide primaire : libre (b)	3540-3480	Forte ou moyenne
		3420-3380	Forte ou moyenne
	Amide primaire associé	3350-3320	moyenne (m)
		3220-3180	moyenne ou faible
	Amide secondaire libre (b)	3460-3300	moyenne (m)
	Amide secondaire associé	3320-3140	moyenne (m)
	Imine N-H associé N-D libre	3400-3300	variable
		3400-3100	moyenne (m)
		2600-2400	variable

Groupe	Fonction	Région (cm^{-1})	Intensité
C-N	Amines Aliphatiques	1220-1020	moyenne (m)
	Amines Aromatiques : Primaires Secondaires Tertiaires	1340-1250	Forte (F)
		1350-1280	Forte (F)
		1360-1310	Forte (F)
	Amides Primaires	1650-1590	Forte (F)
		1420-1400	moyenne (m)
	Amides Secondaires	1305-1200	moyenne (m)
		770-530	Forte ou moyenne
	Amides Acycliques Secondaires	1570-1510	Forte (F)
C=N	Imine	1690-1640	variable
C≡N	Nitrile (a)	2350-2240	moyenne (m)
N-O	Nitroso C-NO	1600-1500	Forte (F)
	Nitrite O-NO	1680-1650	Forte (F)
		1625-1610	Forte (F)
	Nitrate O-NO ₂	1650-1600	Forte (F)
NO ₂	Nitro	1300-1250	Forte (F)
		1600-1500	Forte (F)
	Nitro aliphatique C-NO ₂	1400-1300	Forte ou moyenne
		1570-1550	Forte (F)
	Nitro aromatique C-NO ₂	1380-1370	Forte (F)
		1570-1500	Forte (F)
S-H		1370-1300	Forte (F)
C=S	Ylures de sulfonium ; Thio: Thiocétone RC(=S)R' ; Thioaldéhydes RC(=S)H ; Thioamides R ₁ C(=S)N(R ₂)R ₃	2600-2450	faible (f)
		1650	Forte (F)
S=O	Sulfoxyde	1200-1050	Forte (F)
	Sulfoné	1050-1000	Forte (F)
		1350-1300	Forte (F)
		1160-1140	Forte (F)
O=S=O	Sulfite	1430-1350	Forte (F)
		1230-1150	Forte (F)
O=C=O		1370-1320	Forte (F)
		1150-1100	Forte (F)
O=C=O		2350	faible (f)
C-X	Fluorure C-F	1400-1000	Forte (F)
	Chlorure C-Cl	800-600	Forte (F)
	Bromure C-Br	600-500	Forte (F)
	Iodure C-I	500 (Approx.)	Forte (F)

(a) : Non conjugué. La conjugaison (=) abaisse le nombre d'onde d'environ 20 à 30 cm^{-1} .

(b) : Valeur abaissée par liaison hydrogène.

Tableau : Les ions les plus courants en spectroscopie de masse.

Ions m/z^a	(Structure imputée)	Ions m/z^a	(Structure imputée)
14	CH_2	58	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$ + H, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$
15	CH_3	59	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}-\text{OCH}_3$ (RCO_2CH_3), $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$ + H, CH_2 $\text{CH}_3\text{OCHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOH}$
16	O	60	$\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ + H, CH_3ONO
17	OH	61	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ + 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$, CH_3SCH_3
18	H_2O , NH_4	65	C_3H_3
19	F, H_2O	66	 = C_5H_6 , H_2S_2 (RSSR)
26	$\text{C}\equiv\text{N}$, C_2H_2	67	C_3H_7
27	C_2H_3	68	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
28	C_2H_4 , CO, N_2 (air), $\text{CH}=\text{NH}$	69	C_3H_9 , CF_3 , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$
29	C_2H_5 , CHO	70	C_2H_{10}
30	CH_3NH_2 (RCH_2NH_2), NO	71	C_2H_{11} , $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}$
31	CH_2OH (RCH_2OH), OCH_3	72	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$ + H, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHNH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$
32	O_2 (air)	73	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCHCH}_3$ et isomères Homologues de 59, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$
33	SH, CH_2F	74	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$ + H
34	H_2S	75	$\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ + 2H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ + 2H, $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{CSH}$, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$
35	Cl (^{35}Cl à 37)	76	C_4H_4 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{X}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{XY}$)
36	HCl (H ^{35}Cl à 38)	77	C_4H_5 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{X}$)
39	C_3H_3	78	C_4H_5 + H
40	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$, Ar(air)	79	C_4H_5 + 2H, Br (^{79}Br à 81)
41	C_3H_5 , $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ + H, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$		
42	C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$		
43	C_3H_7 , $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{OG}$, G = R, Ar, NH_2 , OR, OH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$		
44	$\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ + H (Aldéhydes, réarrangement de McLafferty), CH_3CHNH_2 , CO_2 , $\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$ ($\text{RC}=\text{ONH}_2$), $(\text{CH}_3)_3\text{N}$		
45	CH_3 CHOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OCH_3 (RCH_2OCH_3), $\text{C}=\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{O}$ + H (CH_3CHOHR)		
46	NO_2		
47	CH_3SH (RCH_2SH), CH_3S		
48	CH_3S + H		
49	CH_2Cl (CH_2 ^{35}Cl à 51)		
51	CHF_2 , C_4H_3		
53	C_4H_3		
54	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$		
55	C_4H_7 , $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{O}$		
56	C_4H_8		
57	C_4H_9 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}=\text{O}$		

- 81 $\text{CH}_3\text{SS} + \text{H}, \text{HBr} (\text{H}^{101}\text{Br} \text{ à } 82)$
- 82 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N},$
- 83 $\text{CCl}_2 (\text{C}^{13}\text{Cl}^{17}\text{Cl} \text{ à } 84, \text{C}^{17}\text{Cl}_2 \text{ à } 86), \text{C}_6\text{H}_{10}$
- 85 $\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CHCl}_2 (\text{CH}^{13}\text{Cl}^{17}\text{Cl} \text{ à } 85, \text{CH}^{13}\text{Cl}_2 \text{ à } 87),$
- 86 $\text{C}_2\text{H}_7\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{C}_4\text{H}_9\text{CHNH}_2 \text{ et isomères}$
- 87 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}, \text{homologues de 73}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3,$
- 88 $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$
- 89 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H},$
- 90 $\text{CH}_2\text{CHONO}_2,$
- 91 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}),$
- 92 $[\text{CH}_2]_4\text{Cl} [(\text{CH}_2)_4^{13}\text{Cl} \text{ à } 93]$
- 93 $\text{CH}_2\text{Br} (\text{CH}_2^{11}\text{Br} \text{ à } 95, \text{RCH}_2\text{Br}), \text{C}_7\text{H}_8,$
- 109 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 111 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 119 $\text{CF}_3\text{CF}_2,$
- 120 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 121 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 122 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{R})$
- 123 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}, (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{R})$
- 125 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \rightarrow \text{O}$
- 95 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 96 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$
- 97 $\text{C}_7\text{H}_{13},$
- 98 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
- 99 $\text{C}_7\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O},$
- 100 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2,$
- 101 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5,$
- 102 $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$
- 103 $\text{C}=\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}, \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2,$
- 104 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2,$
- 105 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 106 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2,$
- 107 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O},$
- 108 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{H},$
- 127 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 128 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 130 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 131 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 135 $(\text{CH}_2)_4\text{Br} [(\text{CH}_2)_4^{13}\text{Br} \text{ à } 137]$
- 138 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}$
- 139 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$
- 141 $\text{CH}_2\text{I} (\text{RCH}_2\text{I})$
- 147 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2,$
- 149 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O} + \text{H}$
- 154 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O},$

Tableau : Les fragments neutres les plus courants en spectroscopie de masse.

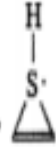






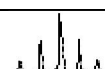

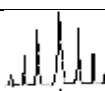
Ion moléculaire		Fragments perdu, structure imputée	
1	H·	53	C ₄ H ₅
15	CH ₃ ·	54	CH ₂ =CH-CH=CH ₂
17	HO·	55	CH ₂ =CHCHCH ₃
18	H ₂ O	56	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃ , CH ₃ CH=CHCH ₃ , 2CO
19	F·	57	C ₄ H ₉ ·
20	HF	58	·NCS, (NO + CO), CH ₃ COCH ₃
26	CH≡CH, ·C≡N		
27	CH ₂ =CH·, HC≡N		
28	CH ₂ =CH ₂ , CO, (HCN + H)	59	CH ₃ OC·, CH ₃ CNH ₂ , 
29	CH ₃ CH ₂ ·, ·CHO	60	C ₃ H ₇ OH
30	NH ₂ CH ₂ ·, CH ₂ O, NO		
31	·OCH ₃ , ·CH ₂ OH, CH ₃ NH ₂		
32	CH ₃ OH, S		
33	HS·, (·CH ₃ and H ₂ O)	61	CH ₃ CH ₂ S·, 
34	H ₂ S	62	[H ₂ S and CH ₂ =CH ₂]
35	Cl·	63	·CH ₂ CH ₂ Cl
36	HCl, 2H ₂ O	64	C ₅ H ₄ , S ₂ , SO ₂
37	H ₂ Cl (or HCl + H)		
38	C ₃ H ₂ ·, C ₂ N, F ₂		
39	C ₃ H ₃ , HC ₂ N	68	 CH ₂ =C-CH=CH ₂
40	CH ₃ C≡CH	69	CF ₃ ·, C ₅ H ₉ ·
41	CH ₂ =CHCH ₂ ·	71	C ₃ H ₁₁ ·
42	CH ₂ =CHCH ₃ , CH ₂ =C=O, CH ₂ -CH ₂ , NCO, NCNH ₂		
43	C ₃ H ₇ ·, CH ₃ C·, CH ₂ =CH-O·, [CH ₃ · and CH ₂ =CH ₂], HCNO	73	CH ₃ CH ₂ OC·
44	CH ₂ =CHOH, CO ₂ , N ₂ O, CONH ₂ , NHCH ₂ CH ₃	74	C ₄ H ₉ OH
45	CH ₃ CHOH, CH ₃ CH ₂ O·, CO ₂ H, CH ₃ CH ₂ NH ₂	75	C ₆ H ₃
46	[H ₂ O and CH ₂ =CH ₂], CH ₃ CH ₂ OH, ·NO ₂	76	C ₆ H ₄ , CS ₂
47	CH ₃ S·	77	C ₆ H ₅ , CS ₂ H
48	CH ₃ SH, SO, O ₃	78	C ₆ H ₆ , CS ₂ H ₂ , C ₅ H ₄ N
49	·CH ₂ Cl	79	Br·, C ₅ H ₅ N
51	·CHF ₂	80	HBr
52	C ₄ H ₄ , C ₂ N ₂	85	·CClF ₂
		100	CF ₂ =CF ₂
		119	CF ₃ -CF ₂ ·
		122	C ₆ H ₅ COOH
		127	I·
		128	HI

Tableau : Les valeurs approximatives de δ pour certains groupes fonctionnels.

Type d'hydrogène	δ (ppm)	Type d'hydrogène	δ (ppm)
R-CH ₃	0.8 – 1.0	R-CH ₂ -F	4.3 – 4.4
R-CH ₂ -R	1.2 – 1.4	R-CHCl ₂	5.8 – 5.9
R-RCH-R	1.4 – 1.7	R-C \equiv CH	1.7 – 3.1
R ₂ C=CRCH ₃	1.6 – 1.9	R ₂ C=CH ₂	4.6 – 5.0
Ar-CH ₂ -R	2.2 – 2.5	R ₂ C=CH-R	5.2 – 5.7
R-CO-CH ₃	2.1 – 2.6	Ar-H	6.0 – 9.5
R-CH ₂ -NR ₂	2.1 – 3.0	R-CO-H	9.5 – 9.9
R-CH ₂ -OR	3.3 – 3.9	R-CO-OH	10 – 13
R-CH ₂ -I	3.1 – 3.3	R-OH	0.5 – 5.5
R-CH ₂ -Br	3.2 – 3.6	R-NH ₂	0.5 – 5.5
R-CH ₂ -Cl	3.4 – 3.8	Ar-OH	4 – 8

Triangle de Pascal

- Rapports des intensités relatives des pics individuels dans les multiplets

Nombre de H voisins, (N)	Nombre de pics, (N+1)	Nom du Multiplet		Rapports d'aire des pics
0	1	Singlet (s)		1
1	2	Doublet (d)		1 : 1
2	3	Triplet (t)		1 : 2 : 1
3	4	Quadruplet (q)		1 : 3 : 3 : 1
4	5	Quintuplet (quin)		1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	Sextuplet (sex)		1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	7	Heptuplet (hept)		1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

REFERENCES

REFERENCES

- ❖ Robert M. SILVERSTEIN, Francis X. WEBSTER et David J. KIEMLE « *Identification Spectrométrique de Composés Organiques* ». Deuxième Édition, Éditeur: De Boeck (2007).
- ❖ Francis ROUESSAC, Annick ROUESSAC et Daniel CRUCHE, « *Analyse Chimique : Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes, Cours et exercices corrigés* ». Sixième Édition, Éditeur: Dunod (2004).
- ❖ René POILBLANC et François CRASNIER « *Spectroscopies Infrarouge et Raman* ». Éditeur : EDP Sciences (2006).
- ❖ Gaston-J. BEAUDOIN, Marcel CHAVANNE, Eddy FLAMAND, Armand JULLIEN, « *Chimie Organique Expérimentale* ». Deuxième Édition, Éditeur: Belin (1999).
- ❖ Bertrand DOMINIQUE et Eric DUFOUR, « *Spectroscopie Infrarouge et ses applications analytiques* ». Deuxième Édition, Éditeur: Tec & Doc. (2000).
- ❖ Émile BIEMONT, « *Spectroscopie Atomique : Instrumentation et Structures Atomiques* ». Première Edition, Éditeur: De Boeck (2006).
- ❖ Pierre KRAUSZ, Rachida BENHADDOU et Robert GRANET, « *Mini Manuel de Chimie Organique* ». Deuxième Édition, Éditeur: Dunod (2008).
- ❖ Anne-Sophie BERNARD, Sylvain CLEDE, Matthieu EMOND, Hélène MONIN-SOYER et Jérôme QUERARD, « *Techniques Expérimentales en Chimie* ». Éditeur: Dunod (2012).
- ❖ J. Throck WATSON et O. David SPARKMAN, « *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, applications and strategies for data interpretation* ». Éditeur: John Wiley & Sons (2007).

Unité d'Enseignement de Découverte(UED22)**Techniques d'Analyse Physico-chimique (D224)**

(1h30' Cours+1h30'TD/ semaine); 45h00/Semestre

Chapitre 1. Introduction aux méthodes spectrales: définition et généralités sur les spectres électromagnétiques.

Chapitre 2. Les lois d'absorption et application de la loi de BEER LAMBERT à la spectrophotométrie UV-Visible: principe. Différents domaines d'absorption. Différents chromophores. Application en analyse quantitative.

Chapitre 3. Spectrophotométrie d'absorption atomique: Principe et théorie. Instrumentation. Caractéristiques d'une flamme. Four d'atomisation. Interférences. applications.

Chapitre 4. Spectrométrie infrarouge: Présentation du spectre du moyen infrarouge. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge. Bandes de vibration-rotation du moyen infrarouge. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles. Bandes caractéristiques des composés organiques. Instrumentation. Comparaison des spectres.

Chapitre 5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire : Généralités. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN. Théorie de Bloch pour un noyau dont $I=1/2$. Le principe de l'obtention du spectre par R.M.N. La R.M.N. de l'hydrogène. Le déplacement chimique. Noyaux blindés et déblindés. Structure hyperfine. Couplage spin-spin.

Chapitre 6. Spectrométrie de masse: Principe de la méthode. Déviation des ions –spectre de Bainbridge. Performance des spectromètres de masse. Les différents analyseurs.