

UNIVERSITE DE M'SILA

Techniques d'analyse physicochimique 2

Polycopié réalisé par Dr. Y. Bouznit

2017

Table des matières

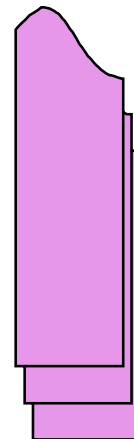


Table des matières

Avant propos	1
Introduction aux méthodes spectrales	2
Introduction.....	3
1. Types de spectroscopie	3
2. Interactions radiatives typiques.....	3
2.1. Absorption	4
2.1.1. Absorption atomique.....	4
2.1.2. Absorption moléculaire.....	5
2.2. Emission	6
2.3. Diffusion.....	6
3. Notion de spectre (graphique).....	6
3.1. Types de spectres	7
3.1.1. Spectres continus.....	7
3.1.2. Spectres de raies.....	7
3.1.3. Spectres de bandes.....	7
4. Transitions énergétiques	7
5. Spectre électromagnétique	8
6. Onde monochromatique ou polychromatique.....	10
Spectroscopie d'absorption UV-Vis	11
Introduction.....	12
1. Domaine spectral	12
2. Orbitales moléculaires (OM).....	12
2.1. Orbitale σ liante et antiliante (σ et σ^*).....	13
2.2. Orbitale π liante et antiliante (π et π^*).....	13
2.2. Orbitale n (non liante)	13
3. Ordre énergétique des orbitales moléculaires	13
4. Types des transitions électroniques envisageables	14
4.1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	14
4.2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$	14
4.3. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	15
4.4. Transition $n \rightarrow \pi^*$	15

4.5. Transition $d \rightarrow d$	15
4.6. Transition due au transfert de charge	15
5. Ordre énergétique des transitions électroniques.....	16
6. Perception des couleurs	16
7. Certains termes et définitions	19
8. Effet de l'environnement sur l'absorption UV-vis.....	20
8.1. Effet du solvant	20
8.2. Effet de la conjugaison (sur la liaison π)	23
8.3. Effet de la substitution	24
9. Loi de Beer-Lambert.....	24
10. Aspect expérimental	25
10.1. Appareillage	25
10.2. Echantillonnage	26
10.3. Procédure et présentation des spectres.....	27
11. Application.....	27
11.1. Analyse qualitative et quantitative.....	27
11.1.2. Analyse quantitative (dosage).....	28
11.1.2.1. Méthodes d'analyse quantitative.....	28
11.2. Cinétique chimique.....	30
11.3. Constantes de dissociation et complexation	30
Spectroscopie d'absorption atomique.....	31
Introduction.....	32
1. Niveaux énergétique des atomes	32
2. Transitions électroniques	33
3. Principe.....	33
5. Atomisation	35
5.1. Atomisation à flamme	35
5.2. Atomisation à four en graphite (thermoélectrique).....	36
6. Procédure expérimentale	37
7. Application.....	38
Spectroscopie infrarouge	39
Introduction.....	40
1. Domaine spectral	41

2. Fréquence de vibration (model de l'oscillateur harmonique)	41
3. Energie de vibration (niveaux vibrationnels)	43
4. Types de vibrations fondamentales	44
4.1. Vibration d'élongation (d'étirement, d'élongation...)	44
4.2. Vibration de déformation	45
5. Régions vibrationnelles	48
6. Fréquences caractéristiques de certains groupements organiques par famille	49
6.1. Alcanes	49
6.2. Dérivés halogénés aliphatiques	50
6.3. Alcènes	50
6.4. Alcynes	50
6.5. Alcools et phénols	50
6.6. Aromatiques	51
6.7. Carbonyles	51
6.8. Amines	51
7. Les sept principes à retenir	52
7.1. Constante de force (K)	52
Remarque	53
7.2. Masse réduite (μ)	53
7.3. Moment dipolaire (électronégativité)	54
7.4. Type de vibration (élongation ou déformation)	55
7.5. Mode de vibration (symétrique ou asymétrique)	56
7.6. Harmoniques (bandes d'absorption harmoniques)	56
7.7. Localisation du groupe vibrant (liaison)	57
8. Aspect expérimental	58
8.1. Appareillage	58
8.2. Echantillonnage	59
8.3. Procédure et présentation des spectres	61
9. Conseils utiles pour interpréter les spectres IR (démarche à suivre)	62
10. Application	64
11. Exemple d'application	64
Spectrométrie de masse	66
Introduction	67

1. Principe.....	67
2. Terminologie en séquence	68
2.1. Vaporisation	68
2.2. Ionisation (électronique)	68
2.2.1. Fragmentation	68
2.3. Accélération	69
2.4. Déviation (déflexion)	69
2.5. Détection	70
3. Expérimental.....	70
4. Abondances naturelles de certains nucléides	71
5. Spectre de masse	71
Résonnance magnétique nucléaire du proton	73
Introduction.....	74
1. Principe.....	74
2. Spin nucléaire.....	75
3. Levée de la dégénérescence	75
4. Blindage et déblindage (dû à l'environnement électronique).....	76
5. Groupes de proton et protons équivalents	78
6. Déplacement chimique	78
7. Multiplicité des signaux (règle des (n+1)-uplets).....	79
8. Expérimental.....	81
8.1. Allure d'un spectre RMN.....	81
8.2. Courbe d'intégration	82
8.3. Méthode d'analyse d'un spectre de RMN (Lecture d'un spectre RMN)	82
9. Exemple d'application	83
Bibliographie.....	84

Avant propos

Ce polycopié est destiné aux étudiants Licence (L2 filière : Chimie) conformément au référentiel L2 du 13 Mars 2014 élaboré par le Comité Pédagogique National du Domaine Sciences de la Matière (CPND-SM).

Ce fascicule est rédigé pour rafraîchir certaines notions de base, mal dominées, portant sur les techniques spectroscopiques d'analyses selon le programme du module intitulé Techniques d'Analyse Physico-chimique II. Il s'appuie sur un texte clair et concis, illustré d'un bon nombre de schémas et figures didactiques.

Puissent ces modestes pages contribuer à aider les étudiants à acquérir de nouvelles informations et à remanier celles déjà acquises, afin que leur parcours soit exempt de lacunes ou d'informations ambiguës.

Introduction aux méthodes spectrales

Introduction

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par la matière (molécules, atomes...). La spectrométrie est fondée sur l'étude qualitative et quantitative des spectres fournis par l'interaction rayonnements-matière ou par l'interaction matière-matière.

1. Types de spectroscopie

On distingue deux grandes catégories (selon le programme de ce module) :

- La spectrométrie de masse (qui utilise l'interaction matière-matière) ;
- Les spectroscopies radiatives (qui utilisent l'interaction rayonnement-matière).

Selon la nature de l'interaction rayonnement-matière, on distingue deux types de spectroscopies radiatives :

- ✓ Le rayonnement électromagnétique reçu est diffracté. C'est la cristallographie par diffraction des rayons X. Cette méthode permet une analyse structurale à l'état solide (matière cristallisée) (hors programme).
- ✓ Le rayonnement électromagnétique reçu est absorbé par la matière. Selon la longueur d'onde de la radiation et l'importance de l'absorption, on distingue :
 - La spectroscopie moléculaire : UV-Vis, absorption atomique et infrarouge ;
 - La spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) qui permet de localiser les hydrogènes (grâce à leur moment magnétique de spin nucléaire), c'est-à-dire la structure du squelette carboné.

2. Interactions radiatives typiques

Dans la spectroscopie, la lumière interagit avec la matière de trois manières :

2.1. Absorption

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse un solide, un liquide ou un gaz, certaines fréquences peuvent être éliminées de manière sélective (transfert d'énergie électromagnétique aux atomes, aux ions ou aux molécules présentes dans l'échantillon).

Selon la mécanique quantique, les atomes, molécules ou ions possèdent un nombre limité de niveaux discrets d'énergie. Pour que l'absorption se produise, l'énergie du photon incident doit être exactement égale à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et l'un des états excités de l'espèce absorbante ($E_2 - E_1 = h\nu$). Ces différences d'énergie étant spécifiques de chaque espèce et l'étude des fréquences absorbées permet de caractériser les espèces présentes dans un échantillon. Expérimentalement, on établit un graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence du rayonnement. Les spectres d'absorption ont des formes très variées ; certains sont constitués de nombreux pics aigus, tandis que d'autres se présentent sous la forme de courbes lisses et continues. En général, l'aspect d'un spectre dépend de la complexité de l'espèce chimique, de son état physique ainsi que de son environnement.

2.1.1. Absorption atomique

Le passage d'un rayonnement électromagnétique à travers un milieu constitué de particules atomiques conduit à l'absorption de photons de fréquences bien définies. La Fig. 1 représente le spectre d'absorption du sodium gazeux. La simplicité relative de tel spectre résulte du fait que les atomes absorbants ne possèdent qu'un petit nombre de niveaux énergétique.

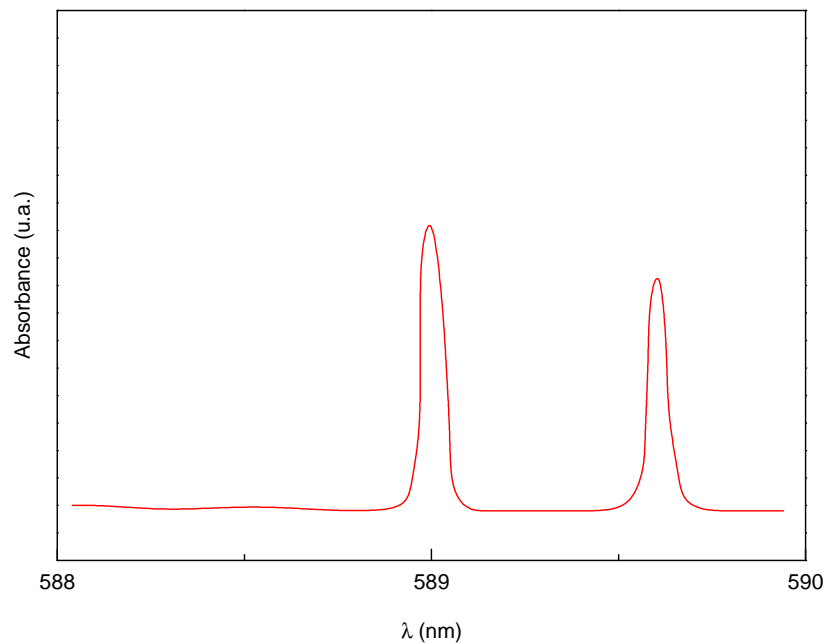


Fig.1. Spectre d'absorption du sodium gazeux (vapeur).

2.1.2. Absorption moléculaire

Les spectres d'absorption des molécules polyatomiques, surtout à l'état condensé (liquide), sont nettement plus complexes que les spectres atomiques parce que le nombre d'états énergétiques des molécules est en général beaucoup plus élevé que celui d'un atome isolé.

L'énergie E associée à une bande est la somme de trois termes :

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnelle}} + E_{\text{rotationnelle}}$$

L'énergie électronique est l'énergie associée aux divers états énergétiques des différents électrons de valence. Alors que l'énergie vibrationnelle est l'énergie associée aux nombreux modes de vibration des atomes dans la molécule. En générale, une molécule possède beaucoup plus de niveau d'énergie vibrationnelle que de niveau d'énergie électronique. En fin, l'énergie rotationnelle est associée aux différents modes de rotation de la molécule. Le nombre d'état de rotation est lui-même nettement plus élevé que le nombre d'états de vibration. Il en résulte que

le spectre d'une molécule consiste généralement en une série de raies d'absorption contiguës qui forment une bande d'absorption.

A l'état condensé, et en présence de molécules de solvant, les raies individuelles ont tendance à s'élargir encore pour conduire éventuellement à un spectre continu.

2.2. Emission

Un rayonnement électromagnétique est émis chaque fois qu'une matière (atome, ion ou molécule) excitée passe à un état énergétique inférieur en libérant son excès d'énergie sous forme de photons. La matière retrouve l'état fondamental par des phénomènes de désexcitation, appelés relaxation.

On peut amener une matière à un état excité de différentes façons :

- Par un bombardement électronique ou autre particule élémentaire ;
- Par une décharge électrique ou par effet thermique (flamme, four...) ;
- Par un rayonnement électromagnétique.

2.3. Diffusion

On parle de diffusion lorsque les photons ne sont pas absorbés par la matière, mais sont modifiés par cette dernière. On distingue deux types de diffusion :

- Diffusion élastique (Rayleigh) : les photons émis ont la même longueur d'onde (conservation de l'énergie) mais une direction de propagation différente (DRX) ;
- Diffusion inélastique : pas de conservation de l'énergie (diffusion Raman).

3. Notion de spectre (graphique)

Un spectre est une représentation graphique de la façon dont la lumière et la matière sont en interaction. L'analyse d'un spectre donne des informations sur la structure et la composition. Chaque composé a un spectre unique de sorte d'une empreinte digitale.

3.1. Types de spectres

3.1.1. Spectres continus

On observe toutes les radiations sans discontinuité. Ces spectres sont caractéristiques de la lumière émise par des corps très chauds (le soleil, la lampe à incandescence).

Le graphe ci-contre représente la répartition spectrale de la lumière émise par une lampe de tungstène chauffée à 300 K.

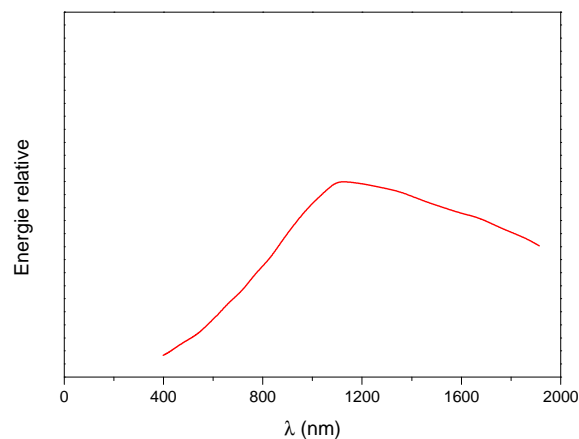


Fig.2. Courbe d'émission d'une lampe de tungstène portée à 300 K.

3.1.2. Spectres de raies

Constitué d'une série de pics étroits et bien définis liés à l'excitation d'atomes individuels. Ces spectres sont caractéristiques des gaz monoatomiques, sous faible pression, soumis à une décharge électrique (lampe à vapeur de mercure).

3.1.3. Spectres de bandes

Constitué de plusieurs groupes de raies tellement proches qu'elles ne peuvent être complètement résolues. Elles sont dues aux petites molécules ou aux radicaux.

4. Transitions énergétiques

La fréquence, résultant du passage de la molécule du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie supérieur E_f en absorbant le rayonnement, est donnée par :

$$h\nu_{i-f} = E_f - E_i \quad E_f > E_i$$

Les états E_i et E_f sont caractéristiques d'un niveau de :

- Rotation ;
- Vibration ;
- Electronique.

Trois types de transitions peuvent être envisagés :

- a)** Seul le nombre quantique J de rotation varie (il s'agit d'une transition de rotation pure, sa fréquence se situe dans les microondes ou l'infrarouge lointain ;
- b)** Le nombre quantique V de vibration peut également varier (il s'agit d'une transition vibrationnelle. Sa fréquence se situe dans l'infrarouge ;
- c)** Le nombre quantique électronique peut aussi varier (il s'agit alors d'une transition électronique). Sa fréquence se situe dans le visible ou l'ultraviolet.

Ses niveaux d'énergie E_f peuvent être peuplés sans apport d'énergies photonique (décharge électrique, température...) : le retour à l'état d'équilibre se fera par émission d'un photon $h\nu_{i-f}$; c'est la spectroscopie d'émission.

5. Spectre électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est une forme d'énergie constituée d'ondes, c'est-à-dire de phénomènes vibratoires caractérisés par une vitesse de propagation ($c = 3.10^8$ m/s, constante pour toutes les ondes électromagnétiques dans le vide), une fréquence ν (nombre de vibrations par seconde) et une longueur d'onde λ (distance parcourue pendant une vibration). Ces trois paramètres sont liés par la relation $\lambda = c / \nu$. Bien qu'il y ait une continuité totale dans les valeurs possibles de longueur d'onde (ou de fréquence),

on distingue (arbitrairement) sur cette base des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique comme il est indiqué sur la Fig.3.

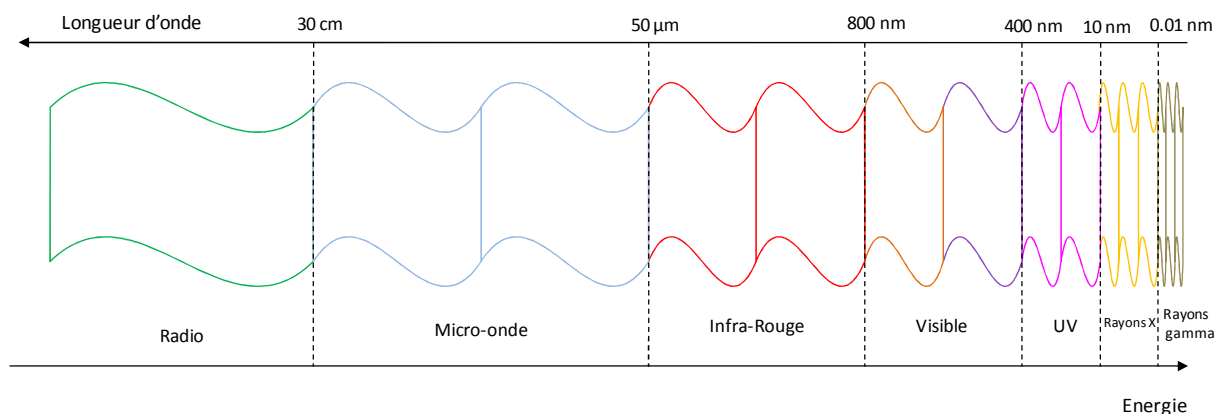


Fig.3. Spectre électromagnétique.

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement.

- *Domaine des rayons γ et des rayons X* : le rayonnement est extrêmement énergétique de sorte qu'il peut affecter les électrons du cœur (orbitales atomiques). Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie γ et dans la fluorescence X.
- *Domaine des rayons UV et du visible* : le rayonnement est énergétique et il est capable d'affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie d'émission atomique (SEA), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie moléculaire (UV-vis).
- *Domaine des rayons infra rouge (IR)* : le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie IR et la spectrométrie Raman.

- *Domaine des rayons micro-ondes* : le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie micro-onde.
- *Domaine des rayons radio* : finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que l'orientation des noyaux. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectrométrie RMN.

Le rayonnement électromagnétique peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons, ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique. Il se manifeste sous la forme d'un champ électrique couplé à un champ magnétique.

6. Onde monochromatique ou polychromatique

Lorsque l'onde électromagnétique est constituée d'une seule radiation, elle est dite monochromatique. Ce n'est pas le cas de la lumière émise par le soleil qui nous éclaire quotidiennement, celle-ci est donc dite polychromatique. Une lumière polychromatique qui est composée de l'ensemble des radiations visibles nous apparaît d'un blanc pur. Par contre, si une onde électromagnétique est composée de la même fréquence, on parle d'une lumière monochromatique, c'est-à-dire ne comprenant que des rayons d'une seule couleur. L'obtention d'une radiation monochromatique à partir d'une autre polychromatique est faisable en utilisant des filtres sélectifs (monochromateurs).

Spectroscopie d'absorption UV-vis

Introduction

La spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (UV-vis) est une méthode très commune dans les laboratoires de recherches et les centres d'analyse. Elle repose principalement, pour les molécules organiques, sur des transitions électroniques entre différentes orbitales moléculaires. Ces transitions sont engendrées par des rayonnements électromagnétiques appartenant au domaine UV-vis. Ces rayonnements, de par leur énergie, peuvent parfois provoquer des ruptures des liaisons chimiques (ionisation).

1. Domaine spectral

Le domaine UV-vis s'étend de 800 à 10 nm environ (voir Fig.4). Mais dans la pratique, on se limite seulement au domaine du proche UV au visible (200-800 nm).

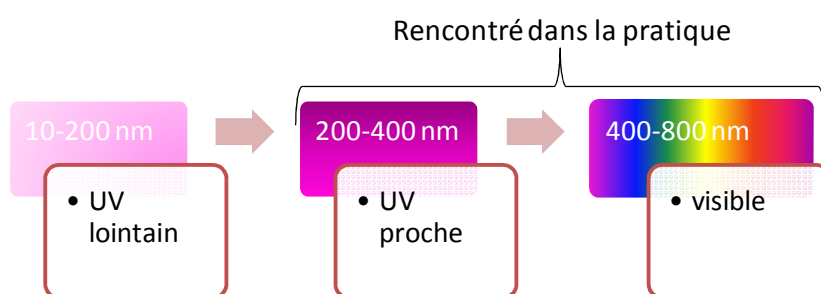


Fig.4. Domaine spectral UV-vis.

2. Orbitales moléculaires (OM)

Les électrons de valence (les électrons participant aux liaisons) se trouvent généralement dans l'un des trois types d'orbitale :

- Orbitale σ (assurant les liaisons simples) ;
- Orbitale π (assurant les liaisons doubles ou triples) ;
- Orbitale n non-liante (paires électroniques libres).

2.1. Orbitale σ liante et antiliante (σ et σ^*)

Formée à partir de deux orbitales atomiques (OA) de type s ou d'une OA de type s et d'une autre de type p, ou encore de deux OA de type p (P_z) ayant leurs axes de symétrie colinéaires et dans ce cas on l'appelle σ_z .

2.2. Orbitale π liante et antiliante (π et π^*)

Formée à partir de deux OA de type p ayant un recouvrement latéral. Ce type d'orbitale intervient dans les liaisons doubles ou triples.

2.2. Orbitale n (non liante)

Localisée autour d'un hétéroatome comme O, N, S... Ce type d'orbitale a un caractère presque atomique (de type p).

3. Ordre énergétique des orbitales moléculaires

D'après la mécanique quantique, l'énergie des orbitales moléculaires est quantifiée. Chaque orbitale est définie par son propre énergie (niveau d'énergie) qui la différencie des autres (voir Fig. 5)

- ✓ L'orbitale moléculaire σ est l'orbitale la moins énergétique (les électrons appartenant à ce type d'orbitale sont dans un état stable).
- ✓ L'orbitale moléculaire σ^* est l'orbitale la plus énergétique.

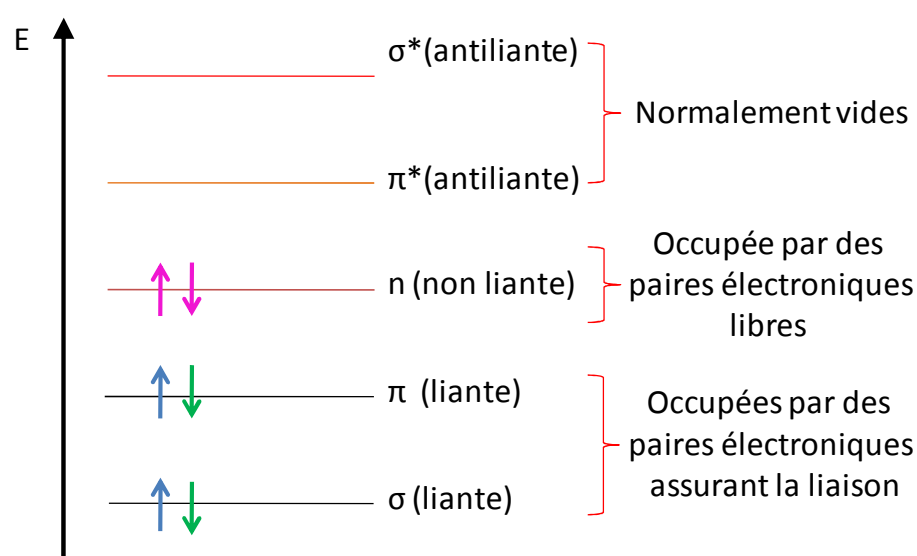


Fig.5. Ordre énergétique des orbitales moléculaires (ordre croissant).

4. Types des transitions électroniques envisageables

Comme dans le cas des transitions électroniques atomiques, ce type de transition est gouverné par des règles de transition électroniques (moléculaires). Il existe quatre types de transitions électroniques (il y en a d'autres !) qui peuvent avoir lieu au sein des molécules quand celles-ci absorbent certaines radiations UV-vis.

4.1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Cette transition demande beaucoup d'énergie vue la grande stabilité qu'offre l'orbitale σ aux électrons qui l'occupent. La bande d'absorption correspondante se situe dans l'UV lointain (vers 130 nm). La majorité des composés organiques montrent de telle transition.

Exemple : méthane (vers 125 nm)

4.2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Ce type de transition est observé pour les molécules ayant un doublet n d'un hétéroatome comme les alcools, les amines, dérivés halogénés.... Cette transition donne une bande d'absorption d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche UV (vers 200 nm).

Exemple : Méthanol (vers 180 nm)

4.3. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Ce type de transition se produit dans les molécules ayant une double liaison. Cette transition donne une bande d'intensité forte (165-200 nm). La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est une transition largement modulable (effet bathochrome).

4.4. Transition $n \rightarrow \pi^*$

Ce type de transitions se produit dans les molécules ayant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé (270-280 nm).

Exemple : carbonyle

4.5. Transition $d \rightarrow d$

Ce type de transition n'appartient pas aux transitions purement moléculaires citées ci-dessus. De telles transitions se produisent dans certains atomes des métaux de transition ou de terres rares. En fait, lorsque de tels atomes se trouvent à l'apport d'un champ cristallin (créé par un agent complexant), les 5 orbitales d ne sont donc pas dégénérées et des transitions peuvent se produire au sein d'une même orbitale d.

Exemple :

Atomes Cu^{2+} , Co^{2+}

Agent complexant H_2O

Complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

4.6. Transition due au transfert de charge

Le transfert des électrons d'un donneur vers un accepteur nécessite une énergie qui se manifeste par l'absorption d'un quantum d'énergie, comme les transitions qui se produisent entre un métal (atome) et un ligand dans un complexe. On envisage deux cas :

- Transfert des électrons du métal vers le ligand (MLCT)
- Transfert des électrons du ligand vers le métal (LMCT)

Exemple : $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

Remarques

1. Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ ne sont pas exploitables pour des raisons techniques.
2. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ nécessitent un peu d'énergie, mais l'absorption est également faible et l'énergie de transition augmente en présence des solvants polaires. Par conséquent, cette transition est rarement utilisée dans les analyses quantitatives.
3. La transition la plus fréquemment utilisée est la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les raisons suivantes :
 - a. L'absorption lors de la transition est relativement élevée (grande sensibilité) ;
 - b. L'énergie nécessaire est modérée, beaucoup moins que l'énergie de dissociation.

5. Ordre énergétique des transitions électroniques

Pour qu'une transition électronique puisse avoir lieu, il lui faut fournir de l'énergie. Cette énergie est spécifique pour chaque transition (voir Fig.6).

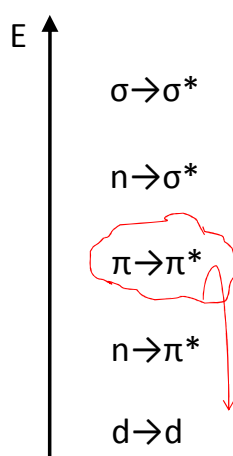


Fig.6. Transitions électroniques par ordre croissant de leur énergie.

6. Perception des couleurs

- La couleur aperçue est le complémentaire de ce qui est absorbé.

- Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées.
- Lorsqu'une espèce chimique absorbe plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.
- Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible.

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée	Complémentaire
380-435	Violet	Jaune-Vert
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu verdâtres	Orange
490-500	Vert-bleu	Rouge
500-560	Vert	Rouge-Pourpre
560-580	Jaune-vert	pourpre
580-595	Jaune	Bleu
595-650	Orange	Bleu verdâtre
650-780	Rouge	Vert-Bleu

- ❖ Prenant l'exemple du permanganate de potassium KMnO_4 . Une solution du permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) nous apparaît violette comme représenté dans le tableau précédent. Mais cette solution présente une absorption maximale à une longueur d'onde d'environ 540 nm (absorbe dans le vert). Alors que la couleur aperçue par l'œil est le complémentaire de ce qui est absorbé (Rouge-Pourpre) (voir tableau).

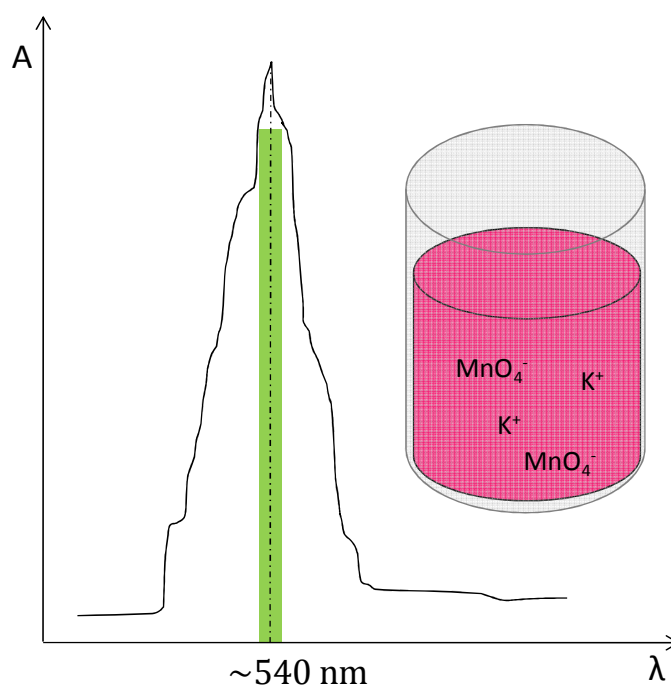


Fig.7. Spectre d'absorption typique d'une solution de (K^+ , MnO_4^-).

- ❖ Une solution de bleue de méthylène présentent deux bandes d'absorption, l'une à environ 611 nm et l'autre à 664 nm (résultante 637 nm), cette absorption est cohérente avec une coloration bleue des solutions de cette substance comme le montre la Fig.8.

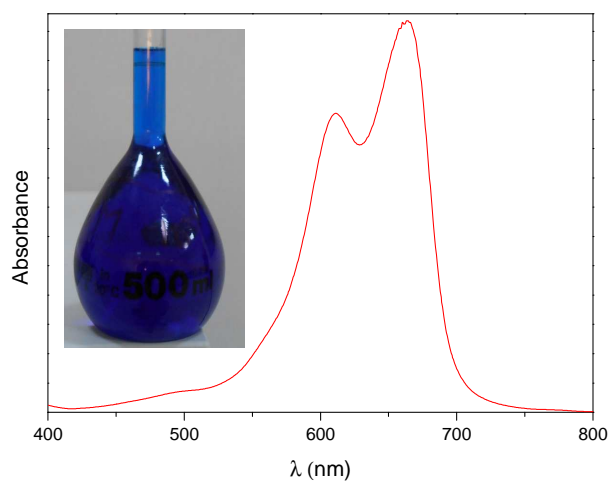


Fig.8. Spectre d'absorption d'une solution de bleue de méthylène.

7. Certains termes et définitions

- **Groupelement chromophore**

Groupelement fonctionnel insaturé comme $C=C$, $C=O$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $N=N$. Autrement, un chromophore est la partie de la molécule qui contient les électrons impliqués dans une transition donnant lieu à une absorption.

- **Groupelement auxochrome**

Un groupelement auxochrome n'absorbe pas la lumière par soi-même, à moins qu'il soit attaché à un groupelement chromophore. Dans ce cas, il peut modifier soit la position de l'absorption (λ_{\max}) ou l'intensité de l'absorption (I_{\max}). Cela résulte des interactions qui s'établissent entre les doublets électroniques libres portés par un atome du groupelement auxochrome (N, O, S...) et les électrons formant la liaison π du groupelement chromophore (généralement augmentent la résonance). Comme groupements auxochromes, on trouve $-OH$, $-NH_2$, $-NO_2$...

- **Effet bathochrome**

Déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

- **Effet hypsochrome**

Déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'ondes.

- **Effet hyperchrome**

Augmentation de l'intensité d'absorption.

- **Effet hypochrome**

Diminution de l'intensité d'absorption.

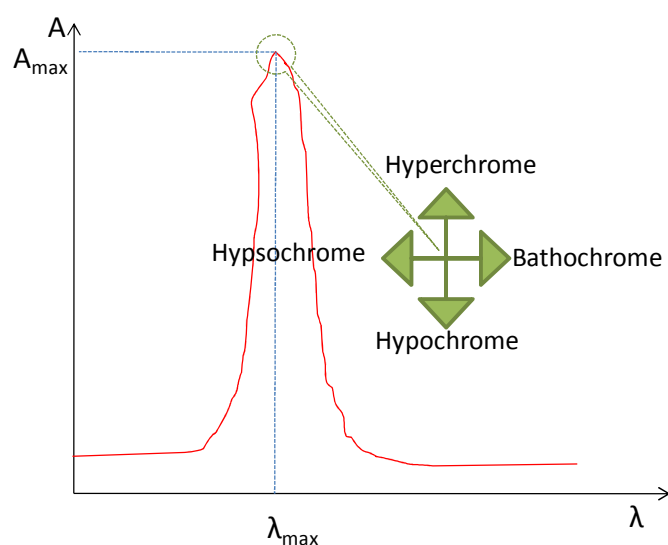


Fig.9. Variation du λ_{\max} et A_{\max} et la terminologie correspondante.

8. Effet de l'environnement sur l'absorption UV-vis

On entend par l'environnement tout ce qui entoure le groupement chromophore ou tout ce qui entoure la molécule elle-même. Donc, on peut envisager deux types d'environnement :

- Environnement intrinsèque (conjugaison, substitution...) ;
- Environnement extrinsèque (nature du solvant...).

8.1. Effet du solvant

L'analyse UV-vis d'un composé avec différents solvants de polarité différente entraîne souvent une différence concernant l'intensité, la position de l'absorption maximale et la forme de la bande d'absorption.

Les solvants de haute pureté, non polaires tels que des hydrocarbures saturés n'interagissent pas avec les molécules du soluté, soit dans leur état fondamental ou dans leur état excité et le spectre d'absorption d'un composé dans de tels solvants est similaire à celui enregistré à l'état gazeux. Cependant les solvants polaires, tels que l'eau, les alcools, etc., peuvent stabiliser ou déstabiliser les orbitales moléculaires d'une molécule soit dans leur état fondamental ou dans

leur état excité et le spectre d'un composé dans ces solvants peut varier considérablement par rapport à celle enregistrée dans un solvant non polaire (voir Fig.10).

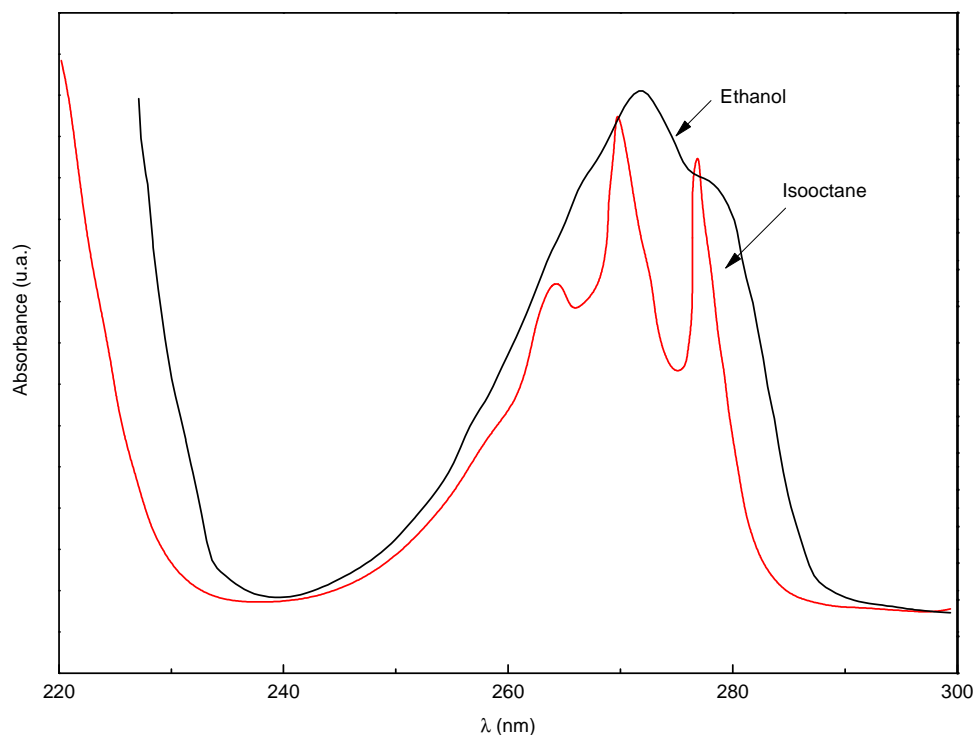


Fig.10. Spectres UV-Vis du phénol dans l'éthanol et l'isooctane.

L'absorption molaire pour une transition $n \rightarrow \pi^*$ est assez faible (10 à 100 mol/l.cm) et l'énergie nécessaire à la transition est affectée par la polarité du solvant. En présence d'un solvant polaire, les électrons non liants interagissent avec des solvants polaires pour former des liaisons hydrogène. La solvation des électrons n réduit leur énergie (énergie des orbitales n). Une stabilisation partielle de l'orbitale π^* polaire est également observée, mais dans une moindre mesure que les électrons n . Par conséquent, une augmentation nette de l'énergie requise pour une transition $n \rightarrow \pi^*$ est ainsi observée dans les solvants polaires, comme dans l'eau ou les alcools. Une augmentation de l'énergie reflète une baisse de la longueur d'onde de la transition, ou ce qu'on appelle déplacement hypsochrome ou décalage vers le bleu comme le représente la Fig. 12.

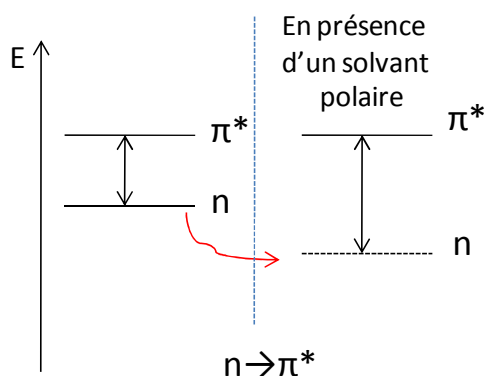


Fig.11. Effet de la polarité du solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Exemple

Par exemple, la Fig. 12 montre que le maximum d'absorption de l'acétone dans l'hexane apparaît à 279 nm alors qu'elle apparaît dans l'eau à 264 nm, c.à.d. un décalage vers le bleu de 15 nm.

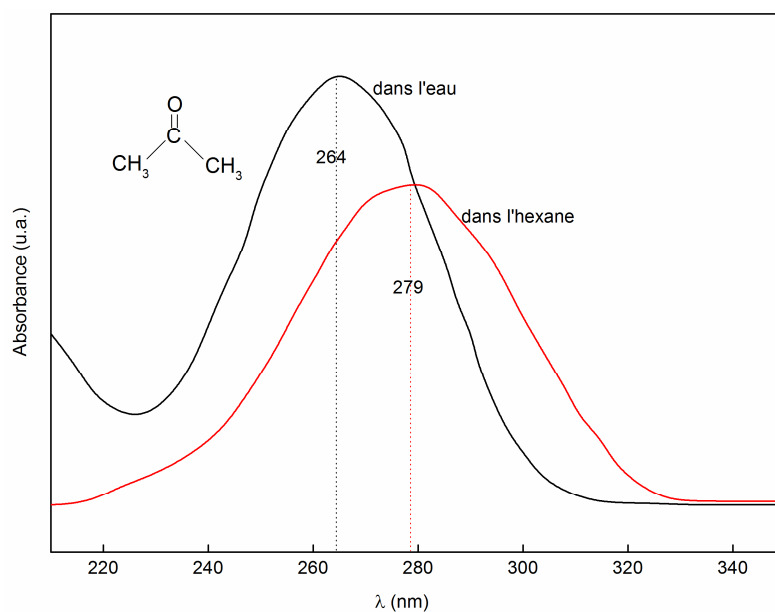


Fig.12. Spectres UV-Vis de l'acétone dans l'eau et l'hexane.

D'autre part, une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est affectée d'une manière opposée à la polarité du solvant ; en présence d'un solvant polaire, l'orbitale la plus polaire π^* sera plus stabilisée que l'orbitale π conduisant à une diminution nette de l'énergie de transition. Il en résulte une augmentation de

la longueur d'onde de transition ou ce qu'on appelle un déplacement bathochrome (décalage vers le rouge) comme il est montré sur la Fig.14.

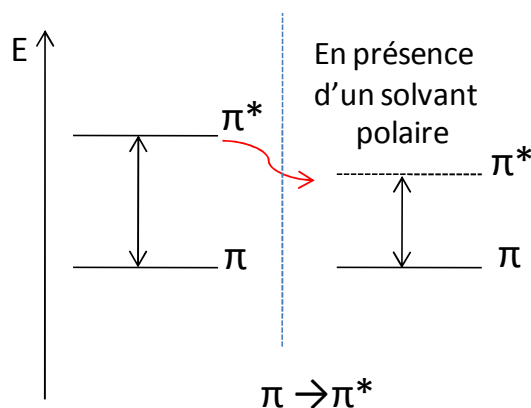


Fig.13. Effet de la polarité du solvant sur la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

8.2. Effet de la conjugaison (sur la liaison π)

Plus le degré de délocalisation des électrons augmente, moins il faut d'énergie pour induire les transitions électroniques. Le spectre montre alors des bandes d'absorption qui se situent dans le visible.

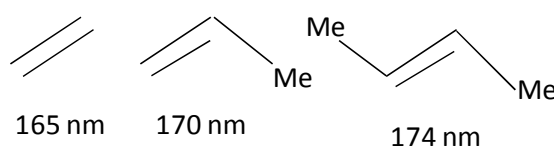
L'enchainement d'insaturation entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergie (diminution de l'énergie des orbitales moléculaires π^*). Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondante à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour les composés aromatiques, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus on assiste à une forte délocalisation des électrons π (stabilisation des orbitales π^*) et par conséquent l'absorption se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible.

8.3. Effet de la substitution

La position de la bande d'absorption dépend de la présence des substituants sur le groupement chromophore. Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires électroniques non appariées peuvent participer à la résonance, augmentant ainsi la conjugaison d'une molécule : OH, -OR, -X, -NH₂...d'où des effets bathochrome et hyperchrome.

Exemple

« Plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible (effet bathochrome) ».



9. Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et à la distance parcourue par le rayonnement (Fig.15) :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l C$$

C : concentration de l'espèce dissoute en solution

l : largeur de la cuve

ε_{\max} : coefficient d'absorption molaire (caractérise vraiment l'intensité de l'absorption de l'espèce à λ_{\max}).

Remarque :

Il existe une corrélation entre l'absorbance et la transmittance :

$$A = -\log\left(\frac{1}{T}\right)$$

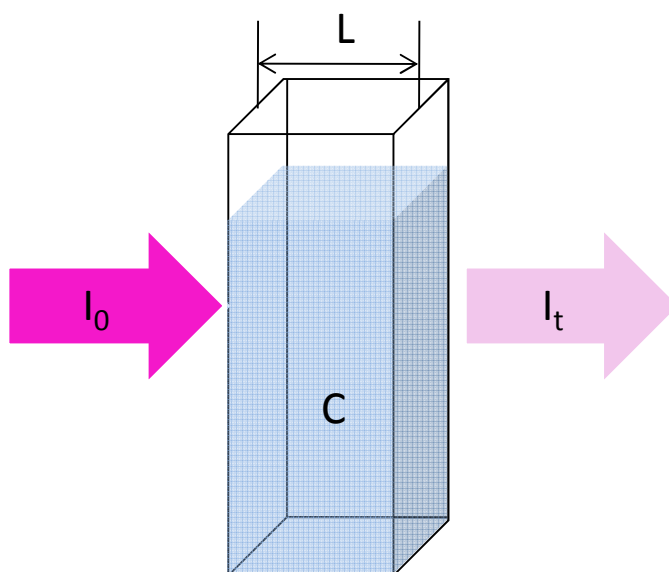


Fig.14. Cuve contenant une solution traversée par un rayonnement UV-vis.

10. Aspect expérimental

10.1. Appareillage

L'étude des absorptions UV-vis nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre UV-vis. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-vis à double faisceaux. Il est constitué d'une source de lumière UV-vis, d'un prisme de dispersion, d'un monochromateur, compartiment d'échantillonnage, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement. Deux faisceaux de lumière qui passent à travers une référence contenant le solvant (seule) et une cellule contenant l'échantillon seront analysés par un détecteur qui permet la mesure de perte de l'intensité. Il balaie la plage de longueur d'onde de 200 à 800 nm.

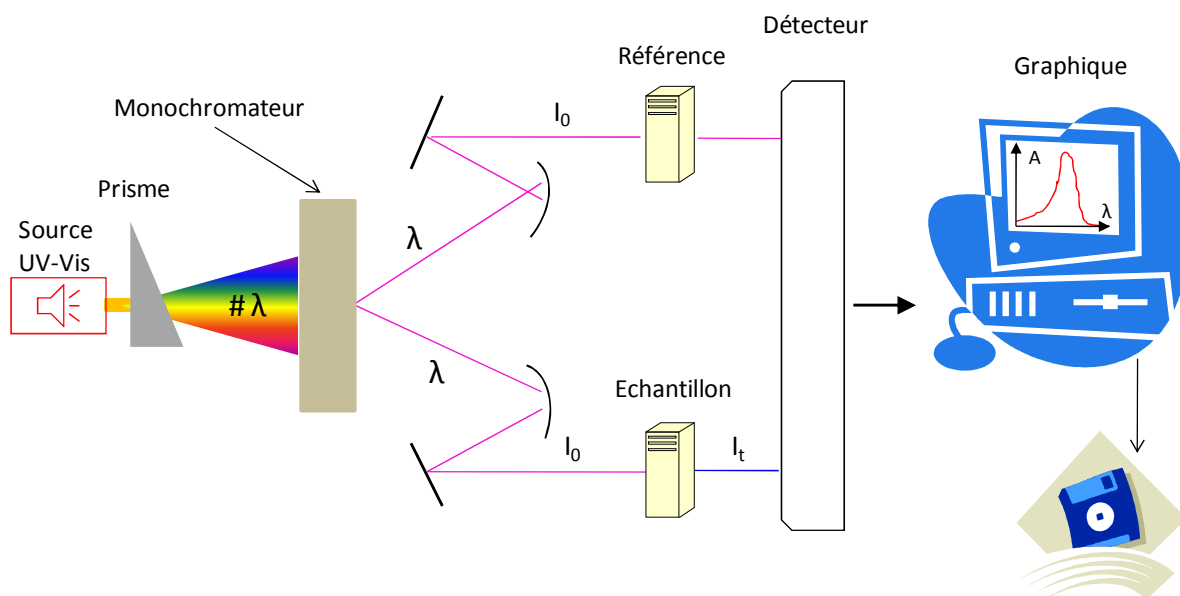


Fig.15. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceaux.

10.2. Echantillonnage

- **Etat physique des échantillons**

Les échantillons à analyser peuvent être présentés dans divers états physiques :

Gazeux : mis dans une enceinte celée fabriquée en quartz ;

Liquide : mis dans des cellules en quartz ;

Solide : déposé sur un substrat ou dispersé dans un liquide. Par exemple : couches minces déposées sur un substrat transparent aux rayonnements UV-vis.

- **Solvant**

Le solvant utilisé doit être transparent dans la région spectrale examinée (eau, éthanol, hexane...).

- **Cellules pour les liquides**

Fabriquées en quartz, souvent de dimension 1x1x5 cm.

10.3. Procédure et présentation des spectres

Un échantillon à analyser est placé dans une cuve (liquide) et soumis à un rayonnement monochromatique UV-vis de longueur d'onde λ soit fixe (pour avoir l'absorbance à une longueur d'onde bien déterminée) ou variable (pour tracer un spectre). L'appareil compare alors les deux faisceaux d'intensités respectives I_t et I_0 et trace le spectre UV-vis : $A=f(\lambda)$. Dans le cas échéant, il fournit des valeurs de l'absorbance.

Un spectre d'absorption UV-vis est un graphique représentant en abscisses la longueur d'onde et en ordonnée l'intensité de l'absorbance.

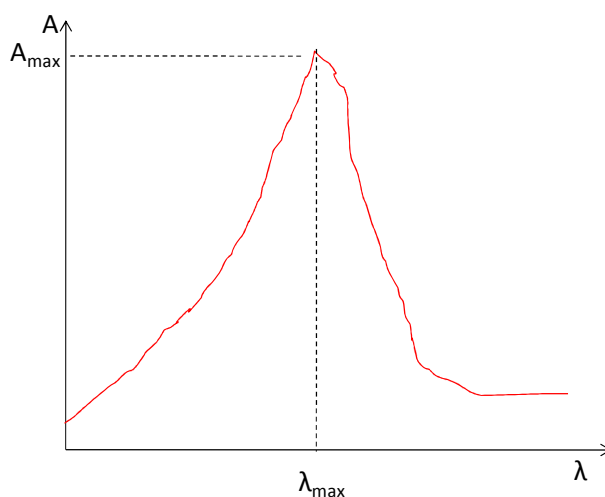


Fig.16. Spectre typique d'absorption UV-vis.

Le spectre peut contenir une ou plusieurs bandes d'absorption et chaque bande est caractérisée par :

- L'abscisse de son maximum : λ_{\max}
- La valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max} au maximum de l'absorbance A_{\max}

11. Application

11.1. Analyse qualitative et quantitative

11.1.1. Analyse qualitative

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

11.1.2. Analyse quantitative (dosage)

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

« La concentration d'un analyte peut être déterminée par la mesure de son absorbance »

Deux cas sont envisageables :

- a) l'analyte à étudier absorbe dans le domaine UV-vis
- b) l'analyte à étudier n'absorbe pas dans le domaine UV-vis. Dans ce cas, on peut le faire réagir avec un réactif chromophore pour former un produit absorbant. (Cette réaction de dérivatisation doit être quantitative).

11.1.2.1. Méthodes d'analyse quantitative

a) Courbe d'étalonnage

Dans ce procédé, on construit une courbe d'étalonnage pour déterminer la relation entre l'absorbance et la concentration pour une espèce donnée à une longueur d'onde spécifique.

Remarque :

- L'absorbance dépend du pH, température, composition du solvant, la présence d'interférences, etc ... ainsi un étalonnage multi-points devrait toujours être fait.
- Les normes doivent être exécutées dans des tampons identiques aux échantillons pour éviter les interférences dues à formation de complexes incolores entre l'analyse et des sels tampons.

b) Méthode des ajouts dosés

Une variante de cette analyse est connue sous le nom de « méthode des ajouts dosés ». Une partie de l'inconnu est dilué avec un solvant approprié pour un peu de volume connu et on mesure l'absorbance à une longueur d'onde appropriée. À une seconde partie égale de l'inconnu, on ajoute une quantité supplémentaire connue de l'analyte et le volume est ajusté comme précédemment. (La seconde solution contient la quantité inconnue d'analyte plus un peu plus que nous ajoutons.)

- Utile pour les échantillons complexes tels que les sols, des minéraux, des émulsions ou autre diffusion médias
- En général, la norme est ajouté à la matrice, une dispersion complète, puis le l'analyte est extrait de l'échantillon pour former une solution non-diffusion
- Le pourcentage de récupération de l'analyte sera reflété dans le pourcentage de récupération de la norme, ce qui permet la détermination quantitative de l'analyte
- Comme toujours, la norme doit être aussi proche de la composition à l'analyte que possible

c) Analyse des mélanges

Sur la base de l'absorbance de l'additivité des valeurs et des différences de ϵ avec longueur d'onde pour deux analytes différents

- Envisager spectres des espèces M et N qui ont chevauchement spectres \Rightarrow
- Peut résoudre pour les deux concentrations de A mesure à deux longueurs d'onde

Ainsi, connaissant ϵ_m' , ϵ_N' , ϵ_m et ϵ_N à leurs longueurs d'onde respectives (par calibrage), on peut déterminer C_M C_N et en mesurant A' et A . (2 équations à deux inconnues) \Rightarrow peuvent s'étendre à plusieurs espèces en utilisant une analyse spectrale complète

- repose sur deux éléments se comportant de façon indépendante les uns des autres
- Fonctionne mieux si la différence de coefficients d'absorption molaires sont grandes

11.2. Cinétique chimique

Le suivi de la cinétique d'une réaction chimique est possible

11.3. Constantes de dissociation et complexation

La détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation...

Spectroscopie d'absorption atomique

Introduction

L'absorption de photons par les atomes à l'état fondamental est un phénomène bien connu et est exploité dans la majorité des analyses quantitatives et qualitatives (surtout pour le dosage des éléments). L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée 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 de solution d'éléments est nécessaire (dissolution de l'élément).

1. Niveaux énergétique des atomes

Chaque atome est constitué essentiellement d'un noyau où est concentrée pratiquement toute la masse de l'atome qui porte Z charges positives élémentaires, et d'un cortège électronique formé de Z électrons, orbitant autour du noyau dans le champ électrique créé par le noyau.

Le phénomène fondamental non prévu par la Physique classique, est qu'un tel système ne peut exister d'une manière stable que si son énergie possède certaines valeurs bien déterminées, appelées niveaux d'énergie. D'après la mécanique quantique, chaque niveau énergétique est quantifié et possède sa propre énergie (ceci a été mis en évidence par Bohr, en 1913, sur l'atome d'hydrogène).

Parmi tous ces niveaux, l'un d'entre eux, appelé niveau ou état fondamental, possède l'énergie minimale. Pratiquement, à la température ordinaire, tous les atomes (s'ils peuvent exister à l'état libre) sont dans leur état fondamental. Les autres niveaux sont appelés niveaux excités. Chaque niveau possède une fiche d'identité comprenant un certain nombre de caractéristiques. La première d'entre elles est la position du niveau au-dessus du fondamental. On l'exprime le plus généralement en électron-volt (eV). Par exemple le premier niveau excité de l'atome de sodium est situé à 2,102 eV, celui du potassium à 1,610 eV et celui du calcium à 2,932 eV, etc.

On voit sur ces exemples que les énergies mises en jeu dans les niveaux d'énergie des atomes sont de quelques électron-volts seulement.

2. Transitions électroniques

Le passage d'un atome de l'état fondamental à un état excité ne peut se faire que par un apport d'énergie ; énergie mécanique ou énergie électromagnétique. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état fondamental libérant ainsi une énergie lumineuse. Le passage d'un état d'énergie à un autre est appelé transition électronique. Il existe des règles de sélection qui régissent ces transitions.

3. Principe

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cibles » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l'absorption. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants (analyse qualitative), et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant (analyse quantitative). Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. Ceci nécessite de faire une courbe d'étalonnage.

4. Source lumineuse

La source lumineuse est une lampe à cathode creuse remplie d'un gaz (néon ou argon). La cathode (de forme cylindrique) est constituée par l'élément à doser, ou par un alliage de différents éléments (lampe multiéléments) et une anode de tungstène.

Quand on applique une tension (de l'ordre de 300 V) entre les électrodes, les électrons ionisent les atomes du gaz. Les ions formés peuvent avoir une énergie cinétique suffisante pour arracher des atomes de la cathode. Ces atomes émis à l'état excité reviennent à leur état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu$ caractéristique de l'élément.



Fig.17. Lampe à cathode creuse (cathode en cuivre).

Les sources d'émission doivent être stables dans le temps, présentant une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible et enfin avoir une durée de vie assez longue.

5. Atomisation

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux. Le processus de conversion d'un analyte à un atome gazeux libre est appelé atomisation. Elle peut s'effectuer soit en utilisant une flamme ou un four à graphite.

5.1. Atomisation à flamme

La Fig.19 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme. Il est constitué d'une source de lumière, d'un système de combustion, d'un atomiseur, d'un monochromateur, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement.

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. La flamme est générée par la combustion d'un mélange air/acétylène (2500°C) ou un mélange N_2O /acétylène (3100°C) pour les éléments réfractaires (exemples : Al, Mo, Sr...). Le choix du combustible dépend de la température nécessaire à l'atomisation des éléments à doser.

Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser (voir Fig.19).

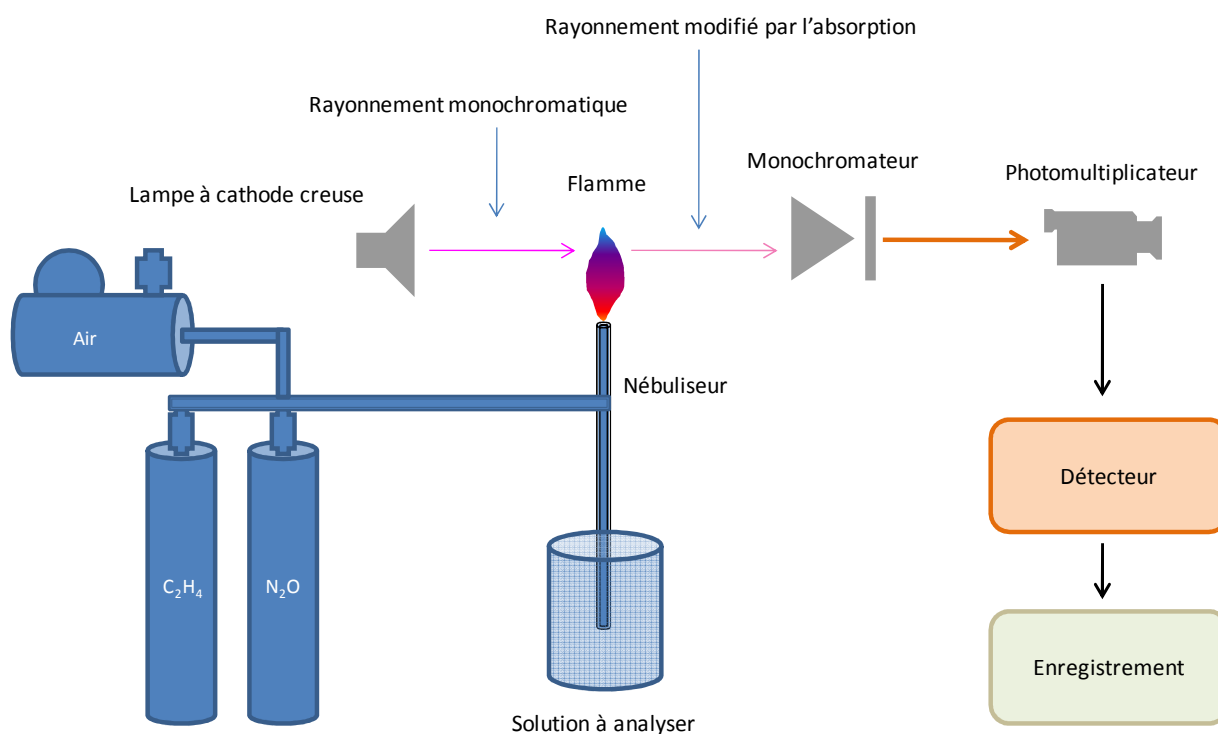


Fig.18. Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

5.2. Atomisation à four en graphite (thermoélectrique)

Afin d'améliorer sensiblement les limites de dosage de la technique, l'atomiseur est remplacé par un micro-four en graphite chauffé par effet joule à l'aide d'un module de programmation en température. L'échantillon est déposé directement dans une cuvette contenue dans le four en graphite sous forme liquide (5 à 50 μ l). Le programmeur de température va faire subir au tube, donc à l'échantillon, un cycle commençant par une désolvatation, puis une minéralisation ou calcination, et enfin une montée brutale à la température d'atomisation de l'élément analysé. La mesure du signal transitoire obtenu est une intégration (le plus souvent en surface) du pic. Le gain en sensibilité par rapport à la flamme s'explique par la très grande densité d'atomes obtenue, compte tenu de l'injection directe de l'échantillon dans un espace très confiné, contrairement à la flamme.

Comme pour la flamme, le calcul des résultats sera issu d'une courbe de calibrage effectuée avec des solutions étalons synthétiques reconstituant au mieux le milieu échantillon.



Fig.19. Photo d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme (Shimadzu 6800) et équipé d'un four en graphite.

6. Procédure expérimentale

La première étape consiste à tracer une droite d'étalonnage. L'étalonnage est effectué à partir d'une série de solutions synthétiques de concentrations connues en l'élément à doser selon une gamme convenable croissante de concentration. On trace donc une droite d'étalonnage Abs en fonction de la concentration connue de solutions étalonnées. Il faut commencer par analyser les échantillons les moins concentrés (risque de contamination). La solution d'échantillon est introduite dans l'appareil et la concentration inconnue de l'élément est ensuite affichée sur la courbe d'étalonnage.

7. Application

La spectroscopie d'absorption atomique est largement utilisée pour l'analyse des métaux en traces dans une variété de matrices d'échantillons (l'eau, eaux usées, l'air, le sang, l'urine, les tissus musculaires, les cheveux, lait, céréales de petit déjeuner, des shampooings, des alliages, des bains de placage industrielle, de l'essence, hydrocarbures, de sédiments et de roches...).

La méthode s'applique, en principe, à tous les éléments présentant une raie de résonance de longueur d'onde entre 180 et 1000 nm ; cette condition exclut les gaz rares, les non-métaux tels que les halogènes, soufre, carbone, phosphore...

Spectroscopie Infra- Rouge

Introduction

Les atomes qui constituent les molécules ne sont guère fixes. En fait, une liaison chimique covalente, considérée comme un ressort, peut se déformer et s'allonger. Autrement, les positions des atomes ne sont pas fixes ; ils sont entrain de vibrer incessamment. Chaque couple d'atomes impliqué dans une liaison chimique vibre avec son propre fréquence (fréquence caractéristique).

Si on excite (on irradie) de telles molécules par des photons (du spectre électromagnétique), ayant la même fréquence des vibrations naturelles (fondamentales) des molécules cibles (irradiées), une quantité d'énergie de ces photon sera absorbée et par conséquent l'amplitude des vibrations augmente. En réalité, l'énergie des vibrations naturelles des atomes est compatible (ordre de grandeur) avec l'énergie des photons du spectre infrarouge (infrarouge moyen).

La spectroscopie IR est une méthode physique d'analyse basée sur l'absorption de photons très peu énergétiques permettant de modifier l'énergie de vibration fondamentale des molécules.

Elle permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Cette technique est idéale pour confirmer la présence de certains groupements fonctionnels dans les molécules.

1. Domaine spectral

Les molécules organiques (le plus souvent) sont capables d'absorber un rayonnement infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} qui correspond à une absorption d'énergie entre 11 kcal/mole et 1 kcal/mole. Cette quantité d'énergie initie des transitions entre les états de vibration dans les molécules.

Le domaine spectral infrarouge peut être divisé en trois régions principales :

- Infrarouge lointain ($<400\text{ cm}^{-1}$) ;
- Infrarouge moyen ($4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$) ;
- Proche infrarouge ($13000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

2. Fréquence de vibration (model de l'oscillateur harmonique)

La fréquence de vibration d'une molécule simple (diatomique) peut être calculée théoriquement et d'une manière approximative en utilisant le model de l'oscillateur harmonique (application de la loi de Hooke) qui prend en considération la masse des atomes impliqués dans une liaison chimique (covalente) ainsi que la force de cette liaison (s'applique bien pour les molécules diatomiques). Cela tient au fait qu'on peut considérer le système chimique (atomes + liaison) comme un système purement physique en assimilant les atomes à des masses ponctuelles et la liaison à un ressort comme le montre la Fig.21.

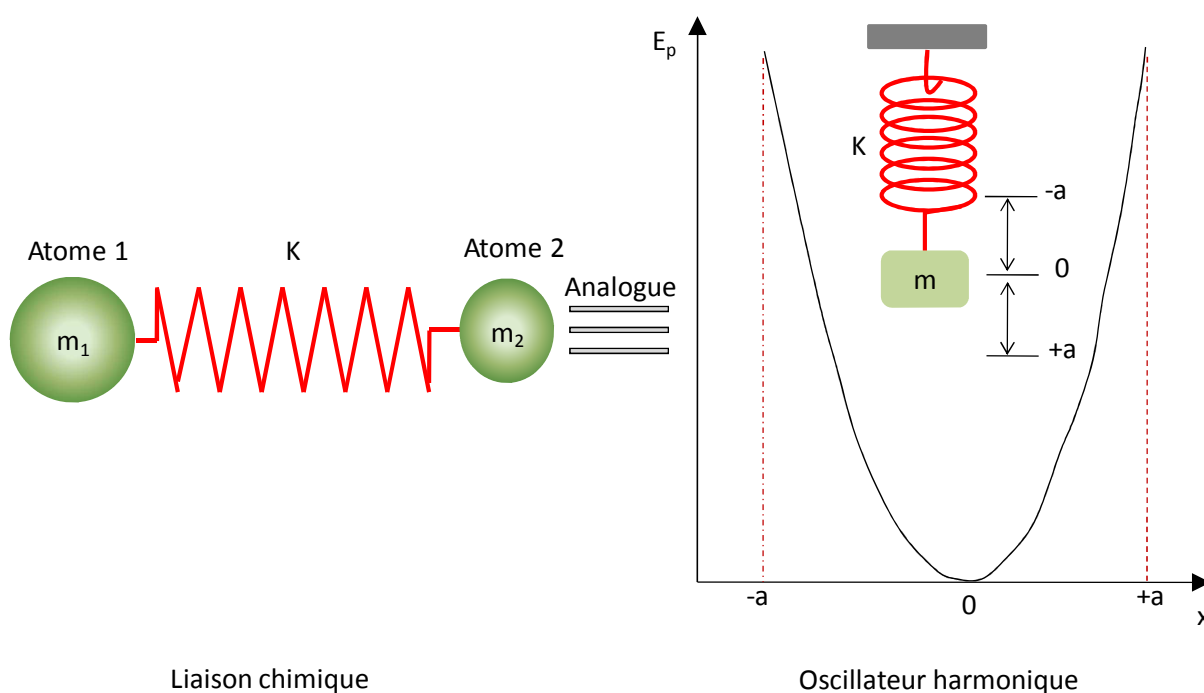


Fig.20. Ressemblance oscillateur harmonique-liaison chimique (vibration).

Cela signifie que les transitions entre les niveaux vibrationnels obéissent à la même équation d'un vibreur harmonique classique. Donc, la fréquence de vibration peut s'écrire comme suit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

→ K est la constante de raideur du ressort (constante de force), elle représente en quelques sortes la force de la liaison ; plus K est grande, plus on a besoin de force pour étirer une liaison.

→ μ est la masse reduite des atomes vibrant

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

→ m_1 et m_2 sont les masses des atomes vibrants.

Dans la pratique, il est plus commode d'utiliser le nombre d'onde au lieu de la fréquence (tout en gardant la nostalgie de la fréquence).



Ne vous inquiétez pas, il suffit de l'accepter !

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \Rightarrow \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Concernant les unités, on peut dresser le tableau suivant :

μ (SI ou CGS)	μ est $k \Rightarrow$ compatibles	k (SI ou CGS)	c (CGS)	$\bar{\nu}$ (CGS)
kg	\Rightarrow	N/m	3×10^{10}	cm^{-1}
ou		ou	Toujours	Toujours
g	\Rightarrow	Dynes/cm	3×10^{10}	cm^{-1}

Remarques

1. Malgré que le système international utilise le mètre, le centimètre est le plus utilisé dans la pratique.

2. $1N=10^5$ dynes

3. Energie de vibration (niveaux vibrationnels)

Nous avons vu précédemment que les niveaux électroniques sont quantifiés. Ces niveaux électroniques sont eux même constitué de plusieurs niveaux vibrationnels (chaque niveau électronique est constitué de plusieurs niveaux vibrationnels), qui à leur tour sont constitués de plusieurs niveaux rotationnels.

Selon la mécanique classique, un oscillateur harmonique peut vibrer avec une amplitude quelconque, ce qui signifie qu'il peut posséder n'importe quelle quantité d'énergie (continue : infinité de solution). La mécanique quantique, cependant, montre que les niveaux d'énergie sont discrets et quantifiés (quantification de l'énergie) décrits par la théorie quantique selon l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$-\frac{\hbar^2 \partial^2 \psi(x)}{2m \partial(x)^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

En résolvant cette équation pour une molécule diatomique, on obtient :

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (V = 0, 1, 2, \dots)$$

V : nombre quantique de vibration

A température ambiante, la plupart des molécules sont à l'état fondamental ($V=0$). Autrement dit, ils vibrent à l'état le moins énergétique autorisé par la mécanique quantique :

$$E_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

Dans le cas des potentiels harmoniques, ces états sont équidistants.

La loi de quantification de l'énergie vibrationnelle est valide surtout à basse énergie. Dès que l'énergie augmente, et que l'on tend vers le seuil de dissociation, des corrections dues à des effets dits 'anharmonicités' sont nécessaires.

Remarque

Le spectre observé est déterminé par les règles de sélection qui spécifient les transitions permises entre les niveaux vibrationnels.

4. Types de vibrations fondamentales

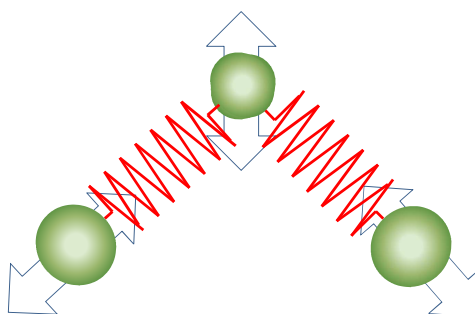
Il existe deux types de vibration :

4.1. Vibration d'élongation (d'étirement, d'élongation...)

Variation de la distance interatomique selon l'axe de la liaison.

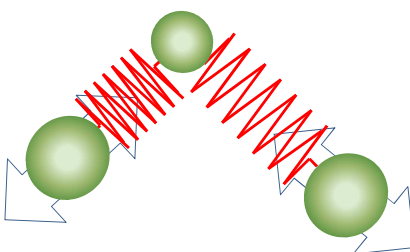
Pour un groupement formé de trois atomes (deux atomes identiques comme $-\text{CH}_2$) et formant deux liaisons identiques (C-H, C-H), on peut envisager deux modes d'élongation :

a) Symétriques



b) Asymétriques (antisymétrique)

Les vibrations d'élongation asymétriques génèrent des bandes d'absorption d'énergie plus forte que leurs homologues symétriques.



4.2. Vibration de déformation

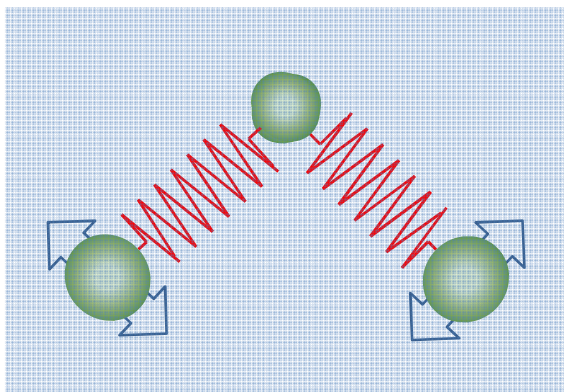
Variation de l'angle formé par deux liaisons contiguës. Les vibrations de déformation sont caractérisées par :

- Les bandes d'absorption correspondantes sont moins intense par rapport à l'élongation ;
- Plus nombreuses ;
- Plus sensible à leur environnement (gène stérique) ;
- Soit dans le plan ou hors du plan ;
- Se situent dans la région 1600 à 600 cm^{-1} ;
- Difficiles à attribuer ;
- Permet de déterminer la position d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique.

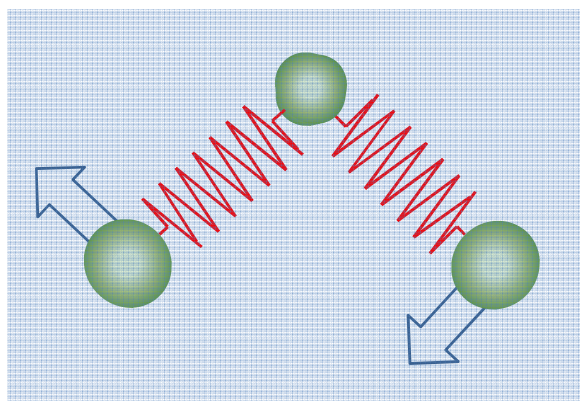
Pour un groupement formé de plusieurs liaisons identiques (trois atomes), on peut envisager les modes de déformation suivants :

- **Dans le plan :**

- Cisaillement (Scissoring)

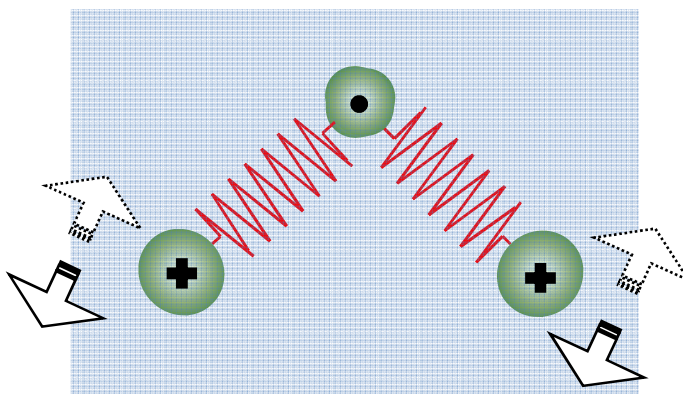


- Rotation (rocking)

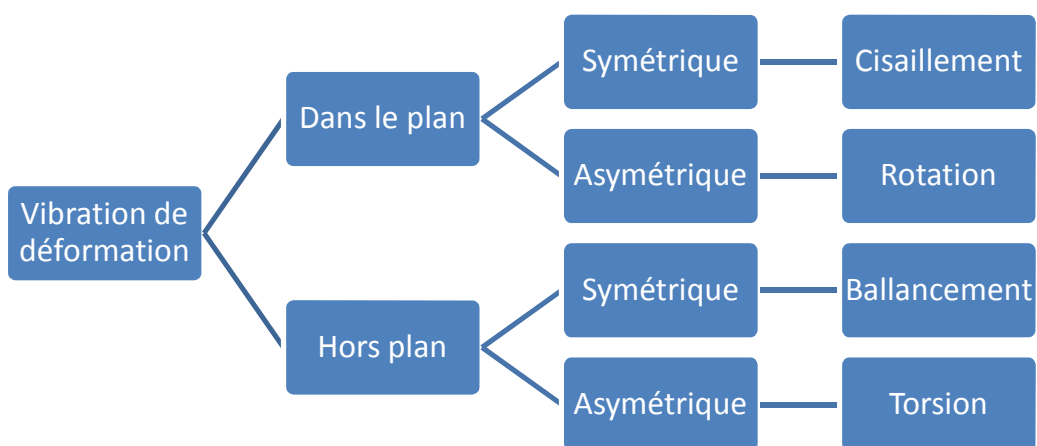
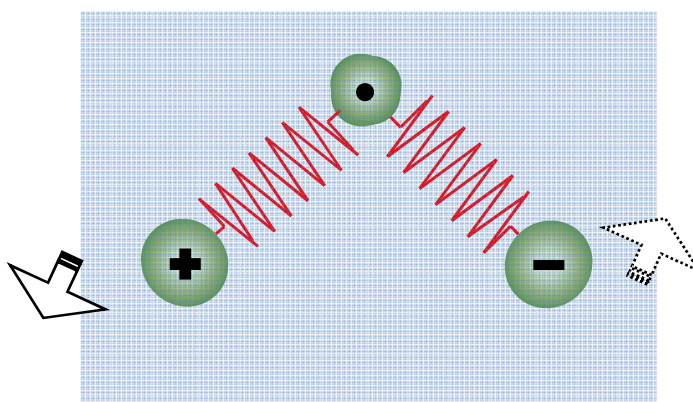


- **Hors du plan**

- Balancement (wagging)



➤ Torsion (twisting)



Remarque

Les types (modes) de vibrations dépendent du nombre de degrés de liberté de la molécule ; plus la molécule est grande, plus les types (modes) de vibration augmentent :

- Molécules diatomiques : 1 vibration d'élongation ;
- Molécules linéaires $3n-5$ modes de vibration (comme CO_2) ;
- Molécules non linéaires $3n-6$ modes de vibration (n = nbre d'atomes dans une molécule).

Exemple

H_2O : $3n-6 = 9-6 = 3$ types de vibrations : 1 élongation symétrique, 1 élongation asymétrique, 1 déformation.

5. Régions vibrationnelles

On peut envisager quatre régions :

- ✓ Région d'élongation de l'hydrogène ;
- ✓ Région du carbone hybridation sp ;
- ✓ Région de la double liaison ;
- ✓ Région des empreintes digitales

$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	4000-2500	2500-1900	1900-1500	1500-400
Région	X-H	sp	$X=Y$	ED
Exemples	C-H, N-H, O-H, S-H	$C\equiv C$, $C\equiv N$ $X=C=Y$ (C, O, N, S)	$C=C$, $C=O$, $C=N$, N=N	Liaison simple C-Cl, C-O, C-N, C-C,... Vibrations polyatomiques
Type de vibration	Elongation	Elongation	Elongation	Elongation Déformation

Remarques

- 1) En général, la région $4000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ comporte peu de bandes d'absorption. Alors que la région s'étalant de 1800 à 400 cm^{-1} comporte de nombreuses bandes d'absorption. Parfois, l'échelle est modifiée de sorte que la première est contractée et la dernière est étendue pour mettre en relief certaines bandes d'absorption.
- 2) La région des empreintes digitales sert à la différenciation de deux composés similaires.

6. Fréquences caractéristiques de certains groupements organiques par famille

6.1. Alcanes

a) Liaison C-H du groupe méthyle ($-\text{CH}_3$)

$2970\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation asymétrique
$2880\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation symétrique
$1470\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$	vibration de déformation symétrique
$1380\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$	vibration de déformation asymétrique

b) Liaison C-H du groupe méthylène ($>\text{CH}_2$)

$2935\text{--}2915\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation asymétrique
$2865\text{--}2845\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation symétrique
$1485\text{--}1445\text{ cm}^{-1}$	vibration de déformation

c) Liaison C-H du groupe méthine ($>\text{CH}-$)

$2900\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation
$1350\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$	vibration de déformation

d) Liaison C-H du groupe méthyle *spécifique* ($-\text{CH}_3$)

$2850\text{--}2815\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation du méthoxy, méthyle éther O- CH_3
$2820\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$	vibration d'élongation du méthyleamino N- CH_3

6.2. Dérivés halogénés aliphatiques

1150-1000 cm ⁻¹	vibration d'élongation du C-F
800-700 cm ⁻¹	vibration d'élongation du C-Cl
700-600 cm ⁻¹	vibration d'élongation du C-Br
600-500 cm ⁻¹	vibration d'élongation du C-I

6.3. Alcènes

a) Liaison C=C

1680-1640 cm ⁻¹	vibration d'élongation (aliphatique)
1600, 1580, 1500, 1450 cm ⁻¹	vibration d'élongation (aromatiques)

b) Liaison C-H (= C - H)

3095-3075 cm ⁻¹	vibration d'élongation
1420-1410 cm ⁻¹	vibration de déformation dans le plan
895-885 cm ⁻¹	vibration de déformation hors du plan

6.4. Alcynes

a) Liaison C≡C

2300-2100 cm ⁻¹	vibration d'élongation
----------------------------------	------------------------

b) Liaison C-H (≡ C - H)

3320-3310 cm ⁻¹	vibration d'élongation
680-610 cm ⁻¹	vibration de déformation

6.5. Alcools et phénols

a) Liaison O-H

3650-3600 cm ⁻¹	vibration d'élongation (O-H libre)
3400-3200 cm ⁻¹	vibration d'élongation (O-H lié)
1350-1260 cm ⁻¹	vibration de déformation dans le plan

720-590 cm^{-1} vibration de déformation hors du plan

a) Liaison C-O

1260-1000 cm^{-1} vibration d'élongation (forte)

6.6. Aromatiques

a) Liaison C=C

1615-1580 cm^{-1} vibration d'élongation du cycle benzénique

1510-1450 cm^{-1} vibration d'élongation du cycle benzénique

b) Liaison C-H (C-H cycle benzénique)

3130-3070 cm^{-1} vibration d'élongation

1225-950 cm^{-1} vibration de déformation dans le plan (# bandes)

900-670 cm^{-1} vibration de déformation hors plan (# bandes)

6.7. Carbonyles

Tout composé (molécule) présentant un groupement C=O (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, esters, amides...).

a) Liaison C=O

1725-1700 cm^{-1} vibration d'élongation (acide carboxylique)

1725-1705 cm^{-1} vibration d'élongation (cétone)

1740-1725 cm^{-1} vibration d'élongation (aldéhyde)

1750-1725 cm^{-1} vibration d'élongation (ester)

1680-1630 cm^{-1} vibration d'élongation (amide)

6.8. Amines

a) Liaison N-H

3400-3380 cm^{-1} vibration d'élongation (amines primaires)

3360-3310 cm^{-1} vibration d'élongation (amines secondaires)

1650-1590 cm^{-1} vibration de déformation (amines primaires)

1650-1550 cm^{-1} vibration de déformation (amines secondaires)

b) Liaison C-N

1090-1020 cm^{-1} vibration d'élongation (amines primaires)

1190-1130 cm^{-1} vibration de déformation (amines secondaires)

7. Les sept principes à retenir

Pour une meilleure compréhension et interprétation des spectres IR, il est souhaitable de garder en esprit les sept principes suivants :

7.1. Constante de force (K)

« Les liaisons faibles vibrent à des fréquences faibles (ν est proportionnelle à k) ».

L'ordre de la force des liaisons carbone-carbone est donné dans le tableau suivant :

Type de liaison	Liaison triple	Double liaison	Liaison simple
Symbole	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	2100	1600	1200

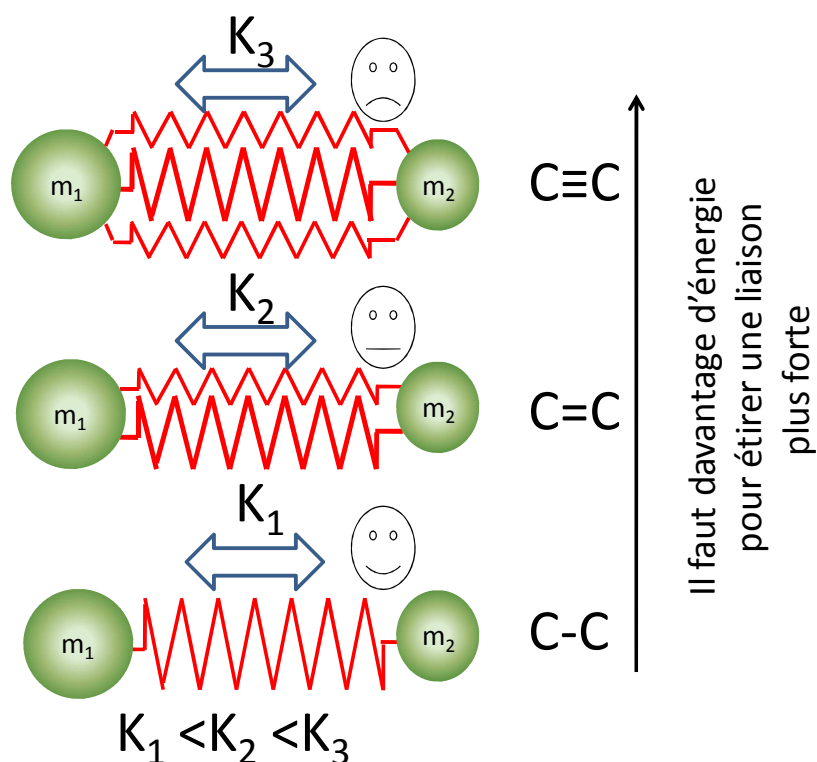


Fig.21. Variation de la constante K en fonction du type de la liaison.

Par exemple, la liaison $C=O$ vibre à une fréquence plus grande que $C-O$.

Remarque

Les vibrations des liaisons $C-H$ dépendent aussi de l'hybridation de l'atome de carbone portant l'atome d'hydrogène comme le montre le tableau suivant :

Type de liaison	$-C-H$	$=C-H$	$\equiv C-H$
Hybridation de C	sp	Sp^2	Sp^3
$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	~ 2900	~ 3100	~ 3300

7.2. Masse réduite (μ)

« Les liaisons formées par des atomes lourds vibrent à des fréquences faibles (ν est inversement proportionnelle à μ) ».

Si, au moins, l'une des masses (ou les deux) change, la fréquence de vibration change comme le montre le tableau suivant :

Atome	H	C	O	F	Cl	Br	I
Liaison	C-H	C-C	C-O	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	3030	1100	1050	1000	750	600	450

7.3. Moment dipolaire (électronégativité)

« Seules les vibrations accompagnées d'un changement du moment dipolaire sont observables ».

Exemples

- La liaison C=O est très polaire à cause de la grande différence de électronégativité entre l'oxygène et le carbone ce qui provoque des bandes d'absorption très intenses (toujours observées).
- Les vibrations d'élongation C-C ou N=N présentent des bandes d'absorption faibles (en raison de la faible variation du moment dipolaire associé à leur vibration).
- Les molécules de gaz simples tels que H₂, Cl₂ et O₂ n'absorbent pas dans l'infrarouge (pas de moment dipolaire).
- Si la molécule est parfaitement symétrique de telles sortes que la déformation de la molécule ne s'accompagne pas d'un changement du moment dipolaire, il n'y aura pas dans ce cas d'absorption et aucune bande ne sera observée dans le spectre IR comme le montre la Fig. 23.

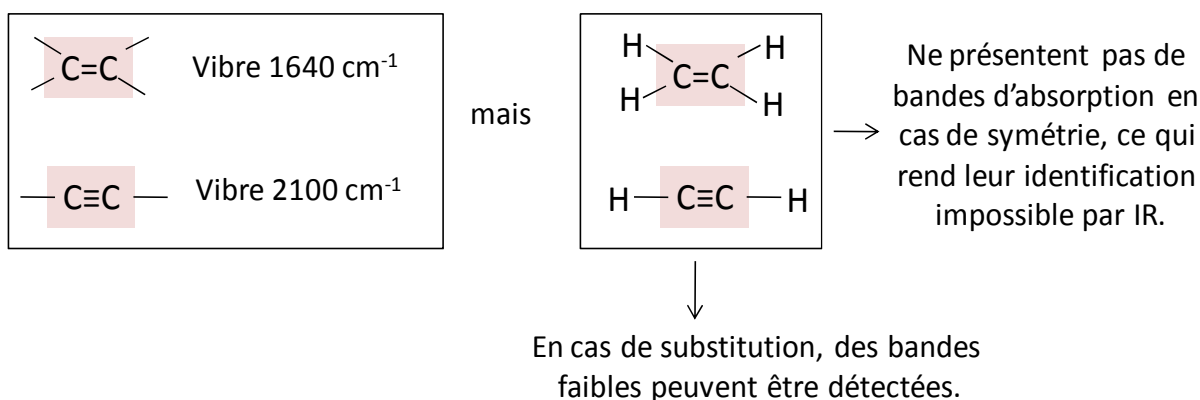


Fig.22. Influence de la symétrie sur le moment dipolaire.

7.4. Type de vibration (élongation ou déformation)

« Les vibrations de déformation ont tendance à se produire à des fréquences plus faibles que les vibrations d'élongation pour la même liaison ».

Il est plus facile de plier ou d'étirer un ressort ? En général, il est plus facile de plier un ressort, de sorte que les vibrations de déformation sont de plus faible énergie que les vibrations d'élongation pour la même liaison.

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate. Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900 cm^{-1} , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

✓ En pratique, seules les déformations des liaisons de type X-H sont observables.

Exemple

Dans un alcane, la vibration d'élongation de la liaison C-H absorbe à $2600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, alors que la vibration de déformation de la même liaison absorbe à $1365\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$.

7.5. Mode de vibration (symétrique ou asymétrique)

Les vibrations de deux liaisons voisines (de même type) au sein d'une molécule donnée peuvent être couplées à des modes de vibration symétriques ou asymétriques. Un exemple est la vibration de groupe -CH_2 dans un alcane (voir exemple d'application ci-dessous). Pour l'anhydride acétique, bien que les deux groupes C=O soient identiques par symétrie, deux pics sont présents dans la région C=O du spectre IR (Fig. 24).

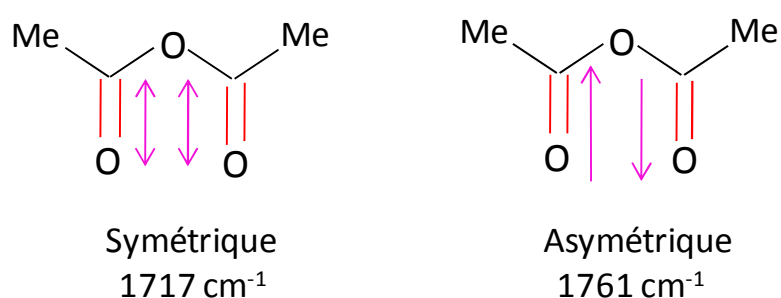


Fig.23. Modes de vibration de déformation pour l'anhydride acétique.

Cela conduit à la conclusion que les vibrations symétriques sont généralement plus faibles en intensité et en nombre d'onde que les vibrations asymétriques, puisque les premières ne sont pas accompagnées d'un changement du moment dipolaire.

7.6. Harmoniques (bandes d'absorption harmoniques)

« Les harmoniques apparaissent à des fréquences qui sont des multiples de la vibration fondamentale ».

Dans la pratique, seules trois transitions vibrationnelles sont observables :

- Transition de $v=0$ à $v=1$ avec une intensité relativement forte ;
- Transition de $v=0$ à $v=2$ avec une intensité relativement faible ;
- Transition de $v=0$ à $v=3$ avec une intensité relativement négligeable.

Les trois bandes spectrales correspondantes sont approximativement à des fréquences ν (fondamentale), 2ν (première harmonique), 3ν (seconde harmonique).

Remarque

Si la fréquence de vibration normale d'un groupe fonctionnel coïncide en fréquence avec un faible pic harmonique d'une liaison voisine, le pic d'absorption sera observé comme un doublet de Fermi (bandes de combinaison). Dans le cas des aldéhydes aliphatiques, la vibration d'élongation du groupe C-H se produit à 2720 cm^{-1} , qui se coïncide avec l'harmonique de la transition de déformation C-H à 1380 cm^{-1} . Ce couplage de Fermi explique également l'observation de deux pics à proximité de 2300 cm^{-1} dans le spectre de CO_2 .

7.7. Localisation du groupe vibrant (liaison)

Bien que, en général, un mode de vibration normale implique le mouvement de tous les atomes dans une molécule, il existe des circonstances dans lesquelles le mouvement est plus ou moins localisé dans une partie de la molécule. Par exemple, si la vibration comprend l'élongation ou la déformation d'un groupe terminal XY, où X est lourd par rapport à Y, comme dans le cas du groupement OH de l'alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), les nombres d'onde de vibration correspondant sont presque indépendants du reste de la molécule à laquelle ce groupement est attaché. Dans l'alcool éthylique les mouvements de l'atome d'hydrogène du groupe OH sont approximativement ceux qu'il aurait été attaché à une masse infinie (constante de force est typiques d'une liaison OH). Pour cette raison, on parle d'un nombre d'onde caractéristique d'une vibration d'élongation OH de $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ en l'absence d'une liaison hydrogène (libre). La gamme des nombres d'onde est petite et relativement légère reflète la fonction de la partie de la molécule dans le voisinage immédiat du groupe. Un tel nombre d'onde typique est appelé un nombre d'onde de groupe ou une fréquence de groupe. Un autre groupe de nombre d'onde

du groupe OH est la déformation, les vibrations qui se situent typiquement dans les 1050 à 1200 cm^{-1} .

Les autres conditions générales dans lesquelles les vibrations normales ont tendance à être localisés dans un groupe particulier d'atomes arrivent quand il y a une chaîne d'atomes dans laquelle la constante de force entre deux d'entre eux est très différente de ceux entre les autres atomes dans la chaîne.

8. Aspect expérimental

8.1. Appareillage

L'étude des absorptions IR nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre IR. La Fig.25 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption IR à transformée de Fourier (Il existe des spectromètres IR dites à balayage : ancien model). Il est constitué d'une source de lumière IR, d'un interféromètre (Michelson), compartiment d'échantillonnage, d'un monochromateur, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement. Deux faisceaux de lumière qui passent à travers une référence et une cellule d'échantillon. Ces faisceaux passent alternativement par un monochromateur qui permet le passage d'une seule fréquence à un moment donné. Il balaie la plage de fréquences IR de 4000-400 cm^{-1} . Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche.

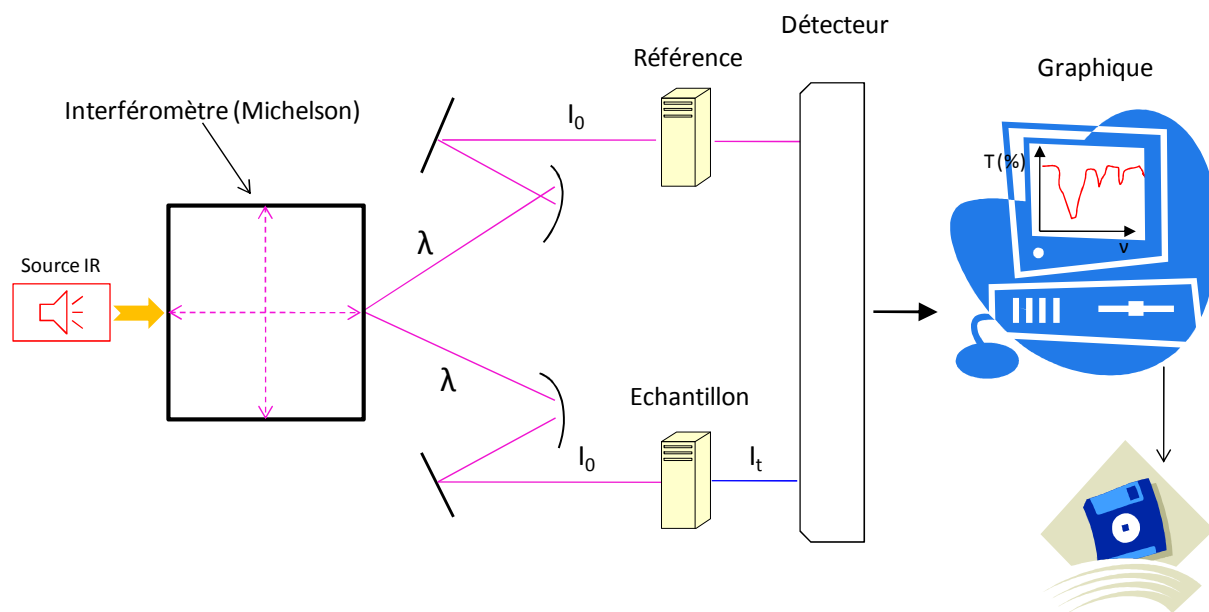


Fig.24. Schéma de principe d'un spectromètre IR (FTIR).

8.2. Echantillonnage

• Etat physique

Les échantillons à analyser peuvent être à l'état solide, liquide ou gazeux. En utilisant des techniques appropriées et des portes échantillons spécifiques.

a) Gaz

Les gaz sont mesurés dans les cellules de chemin long à basse pression. La longueur du chemin le plus commun est 10 cm, bien que pour des fins spécifiques des chemins de plusieurs mètres peuvent être utilisés ! Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

b) Solides

Un solide sera broyé en présence de bromure de potassium, puis comprimé en pastille par une presse hydraulique. Une autre technique consiste à disperser le solide dans une paraffine (nujol) et à déposer la suspension sur une pastille de chlorure de sodium.

b) Liquides

Un liquide sera déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl, de manière à obtenir un film mince (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !).



Fig.25. Pastilles de KBr pures.

- **Solvant**

Il faut noter que tous les solvants possèdent des bandes d'absorption en infrarouge et qu'il est nécessaire de compenser ses bandes par une référence. La compensation n'étant pas toujours parfaite, les solvants utilisés pour les solutions sont choisis pour ne pas présenter de bandes d'absorption dans les zones particulièrement intéressante du spectre. Les plus couramment employés sont le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il n'existe pas de solvant transparent sur tout le domaine IR. Ces étapes de préparation génèrent des problèmes de reproductibilité et augmentent fortement le temps d'analyse.

- **Cellules**

Il existe plusieurs types de cellules IR dépendant de la plage requise : NaCl, KBr, CsI, polyéthylène...

Remarque

Ces difficultés ont conduit au développement d'accessoires permettant d'analyser directement les échantillons (procédés de réflexion).

Une dernière technique (ATR, Attenuated Total Reflection), qui gagne de plus en plus en popularité, consiste à utiliser les propriétés des ondes électromagnétiques à un dioptré formé d'un cristal de germanium ou de séléniure de zinc et du produit à analyser, dans les conditions de réflexion totale. Dans ces conditions, il se crée dans la partie produit du dioptré une onde évanescente sur une faible épaisseur de peau, qui est absorbée en partie par le produit. Le spectre obtenu après le calcul permet de conduire au spectre classique en transmittance.

8.3. Procédure et présentation des spectres

L'échantillon à analyser est placé dans une cuve et soumis à un rayonnement IR. L'appareil compare alors les deux faisceaux d'intensités respectives I_t et I_0 et trace le spectre IR $A=f(\lambda)$.

Un spectre infrarouge est un graphique représentant en abscisses la position des bandes sous la forme de nombre d'onde (cm^{-1}) et en ordonnée l'intensité de ces bandes (le pourcentage de transmission). La plupart des instruments commerciaux présentent un spectre avec le nombre d'onde décroissant de gauche à droite. Les intensités de bandes peuvent être exprimées soit en transmittance (T) soit en absorbance (A). La Fig. 27 montre un spectre infrarouge illustrant la différence d'aspect entre les spectres IR en mode absorbance et leurs homologues en mode transmittance. Il est à vous de choisir le mode à utiliser, mais le coefficient de transmission est traditionnellement utilisé pour l'interprétation spectrale, tandis que l'absorbance est utilisé pour l'analyse quantitatif.

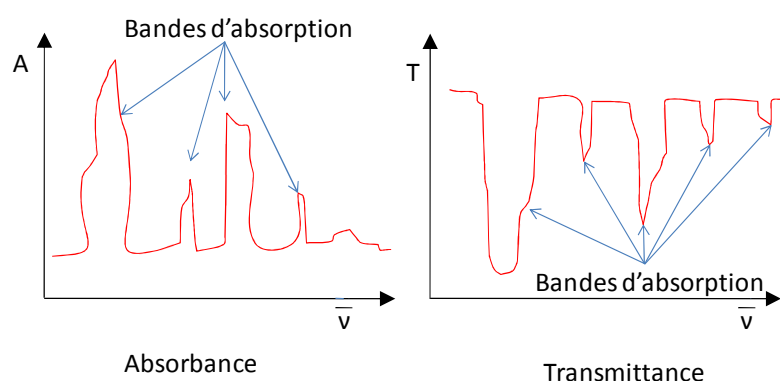


Fig.26. Spectre IR ; (a) en absorbance et (b) en transmittance.

9. Conseils utiles pour interpréter les spectres IR (démarche à suivre)

Comment faire pour identifier un composé inconnu ? Cela revient à chercher des preuves de l'existence des principaux groupes fonctionnels suivant la démarche suivante :

1. La bande d'absorption du groupe carbonyle C=O est-elle présente ? Ce groupe présente une bande d'absorption très intense ($1820-1600\text{ cm}^{-1}$).
2. Si le groupe carbonyle est présent, vérifier les bandes complémentaires pour déterminer de quel type de carbonyle s'agit-il ! on est en présence d'un :
 - Acide carboxylique : vérifier la présence du groupement O-H, celui-ci génère une bande d'absorption très large dans la région $3400-2400\text{ cm}^{-1}$.
 - Amide : vérifier la présence du groupement N-H, celui-ci génère une bande d'absorption d'intensité moyenne vers $3500-3200\text{ cm}^{-1}$. Si oui, le pic est-il simple (NH) ou double (NH₂).
 - Ester : vérifier la présence du groupement C-O, celui-ci présente une bande d'absorption intense vers 1200 cm^{-1} .
 - Anhydride : vérifier la présence de deux bandes à environ 1810 cm^{-1} et 1760 cm^{-1} , plutôt qu'une seule.

- Aldéhyde : vérifier la présence de deux bandes faibles proches de 2850 et 2750 cm^{-1} du groupement C-H.
 - Cétone : C'est le groupement carbonyle qui reste !
3. S'il n'y a pas de C=O, rechercher les fonctions suivantes :
- Alcool : rechercher une large bande vers 3200 cm^{-1} correspondante au groupement O-H (cela est confirmé en trouvant la bande C-O vers 1100 cm^{-1}).
 - Phénol : vérifier la présence d'un cycle aromatique. Des bandes moyennes à forte dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique (vérifier les bandes dues à la vibration de déformation (C-H)).
4. Vérifier la présence des liaisons doubles (C=C). la liaison C=C génère une faible bande vers $1640\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$.
5. Y-a-t-il des liaisons triples ?
- Les nitriles ($\text{C}\equiv\text{N}$) ont une bande fine d'intensité moyenne vers 2250 cm^{-1} .
 - Les alcynes ($\text{C}\equiv\text{C}$) ont une bande fine de faible intensité vers 2200 cm^{-1} . Si l'alcyne est terminal, une bande correspondante au C-H peut être trouvée vers 3300 cm^{-1} .
6. Le groupe Nitro est-il présent ? rechercher la présence de deux bandes NO_2 intenses vers $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et $1390\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.
7. Si tout cela n'a aboutit à aucune confirmation, on est probablement en présence d'un alcane, qui présente des spectres simples avec des bandes vers 3000 cm^{-1} , ainsi que quelques autres bandes vers 1450 et 1375 cm^{-1} .
8. Il vous reste qu'utiliser votre intelligence ou un complément d'une autre technique (UV-visible, RMN,...).

10. Application

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse extrêmement précieuse pour les chimistes. En effet, un spectre infrarouge contient des informations fondamentales sur la structure et la composition d'une substance, tel que la présence de certains groupes fonctionnels des composés chimiques et le suivi des réactions chimique (évolution). Il peut donner des renseignements d'ordre à la fois qualitatif et quantitatif. La spectroscopie IR est rarement utilisée comme une technique autonome.

Du point de vue qualitatif, le spectre infrarouge peut être considéré comme l'empreinte digitale d'une espèce ; d'où son utilisation pour l'identification de substances organiques ou minérales.

Du point de vue quantitatif, il peut servir à déterminer la concentration d'un composé dans un mélange.

La spectroscopie infrarouge a été largement utilisée en analyse pharmaceutique qualitative et quantitative. Cette technique est importante pour l'évaluation des matières premières utilisées dans la production, les ingrédients actifs et les excipients.

11. Exemple d'application

Le spectre suivant est celui de l'hexan-1-ol. Il est typique du spectre infrarouge d'un alcool pur. interpréter un spectre IR revient à identifier des différentes bandes d'absorption de ce spectre à l'aide de tables de valeurs.

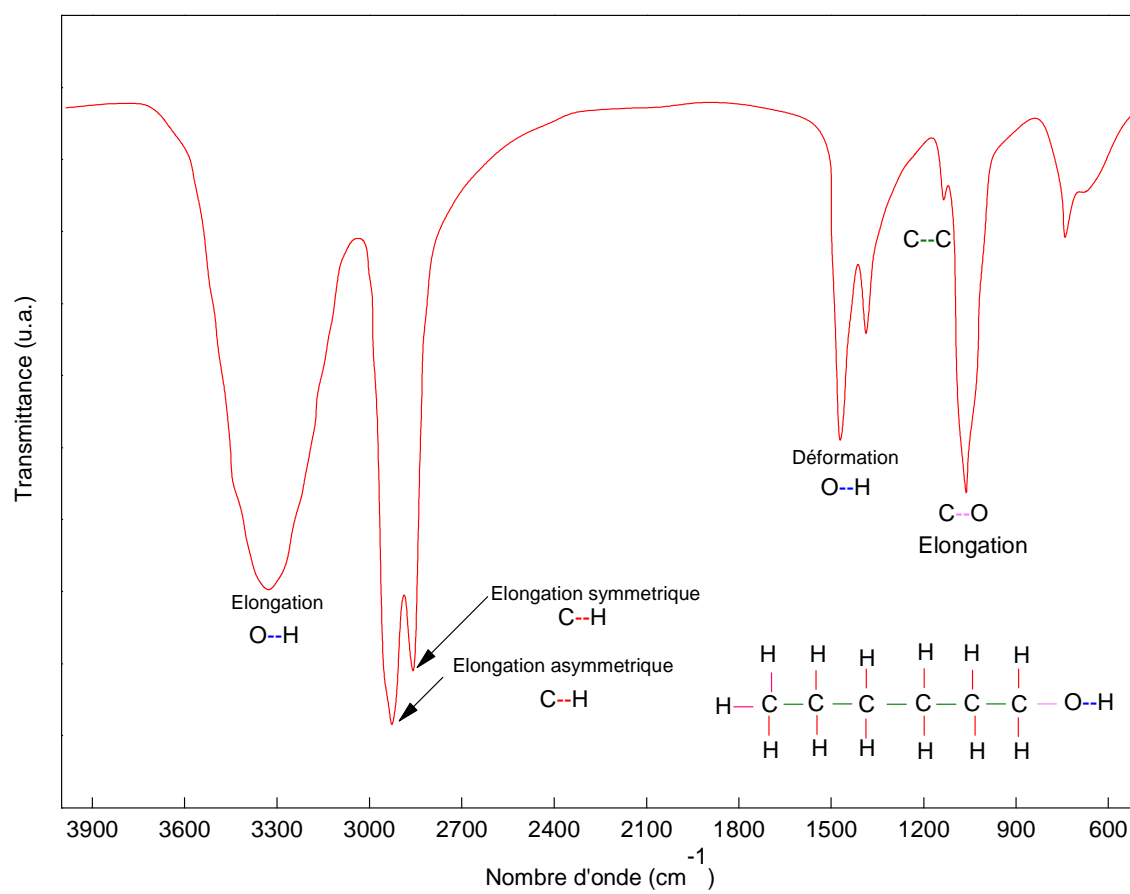


Fig.27. Spectre FTIR du l'hexan-1-ol.

Spectrométrie de masse

Introduction

La spectrométrie de masse est une méthode analytique destructive permettant de séparer les atomes (isotopes) ou les molécules (composés chimiques) sous forme d'ions suivant leur masse et leur charge. Elle est basée essentiellement sur l'interaction électrons-matière (le plus souvent).

1. Principe

Le spectromètre de masse transforme les molécules en ions et les trie selon le rapport de la masse sur la charge (m/z). De plus, il évalue la quantité relative de chacun des ions présents.

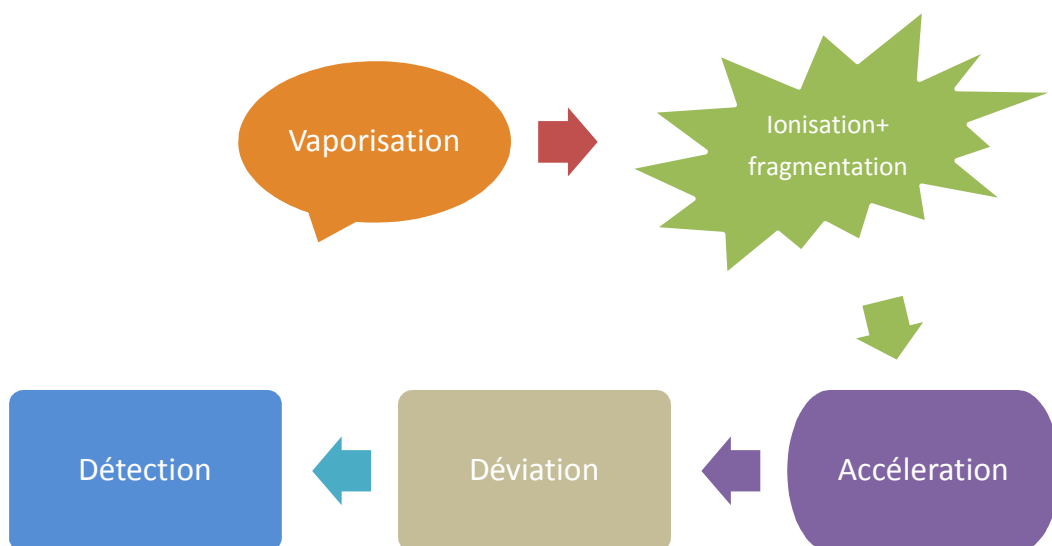
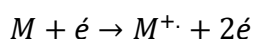


Fig.28. Phénomènes de spectrométrie de masse en séquence.

L'impact électronique sur un échantillon à l'état gazeux se trouvant dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-5} Torr) engendre plusieurs phénomènes. En fait, les électrons peuvent arracher facilement des électrons de cet échantillon et provoquent son ionisation, voire même sa fragmentation. Ce bombardement d'électrons peut arracher un électron d'une molécule M et produire un cation radicalaire appelé ion moléculaire M^+ . L'ion moléculaire est un cation ayant la même masse que la molécule initiale (mais avec un électron en défaut).



2. Terminologie en séquence

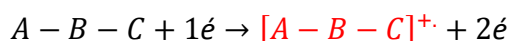
2.1. Vaporisation

L'étape de vaporisation concerne uniquement les échantillons solides ou liquides non volatiles.

On les vaporise pour faciliter leur ionisation. Pour ce faire, on utilise l'énergie thermique (typiquement 200°C).

2.2. Ionisation (électronique)

On bombarde l'échantillon avec des électrons hautement énergétiques (ionisation électronique) :



$[A - B - C]^{+\cdot}$: Ion radicalaire ayant la même masse que la molécule dont il est issu. De tels radicaux sont très instables de sorte qu'on n'arrive pas (dans certains cas) à les détecter, car ils subissent le phénomène de fragmentation avant d'arriver au détecteur.

2.2.1. Fragmentation

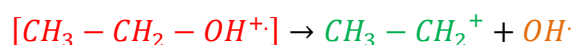
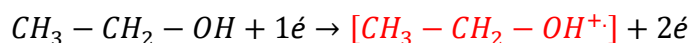
L'ion moléculaire subit une fragmentation en donnant des ions, radicaux ou molécules neutres.



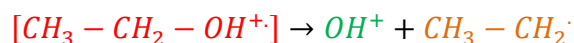
Ou



Exemple



Ou



🔍 Le détecteur ne détecte que les espèces chargées.

2.3. Accélération

Une différence de potentielle (V) est appliquée pour que les ions puissent acquièrent une énergie cinétique (on leur donner une vitesse initiale).

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \dots \dots \dots (1)$$

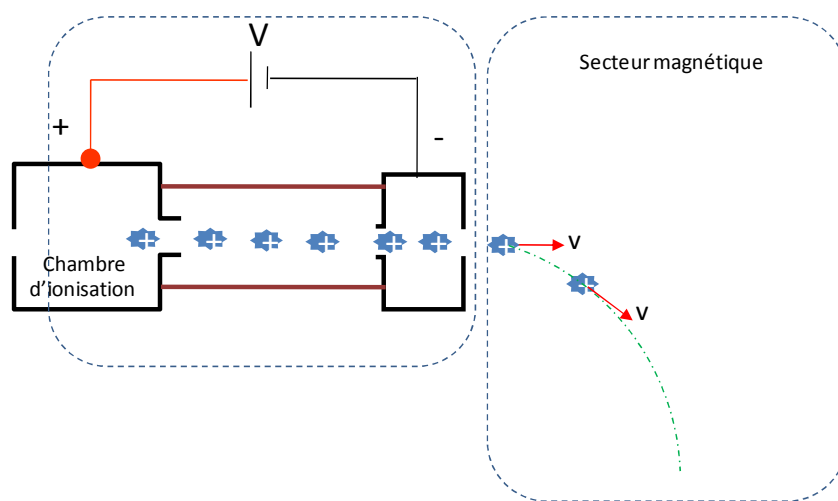


Fig.29. Accélération et déviation des ions (fragments).

2.4. Déviation (déflexion)

Les ions entrent dans une autre région où règne un champ magnétique (B) perpendiculaire au vecteur vitesse). Dans cette région, les ions sont soumis à deux forces :

✓ Force magnétique (force de Lorentz) $F_B = qv \times B$

✓ Force centrifuge $F_c = m\gamma$ ($\gamma = \frac{v^2}{r}$)

En équilibre : $qv \times B = m\frac{v^2}{r}$

$$v = \frac{q \times B \times r}{m} \dots \dots \dots (2)$$

De (1) et (2) :

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

2.5. Détection

Un détecteur est un composant électronique (généralement un semi-conducteur) capable de délivrer un signal électrique selon le rapport m/z des ions qu'il reçoit. Ce signal électrique est converti en pics interprétables.

3. Expérimental

Comme nous avons déjà parlé, un spectromètre de masse est composé essentiellement d'un compartiment d'introduction des échantillons, chambre d'ionisation, secteur électrique, secteur magnétique, détecteur et équipement informatique comme le montre la Fig.31.

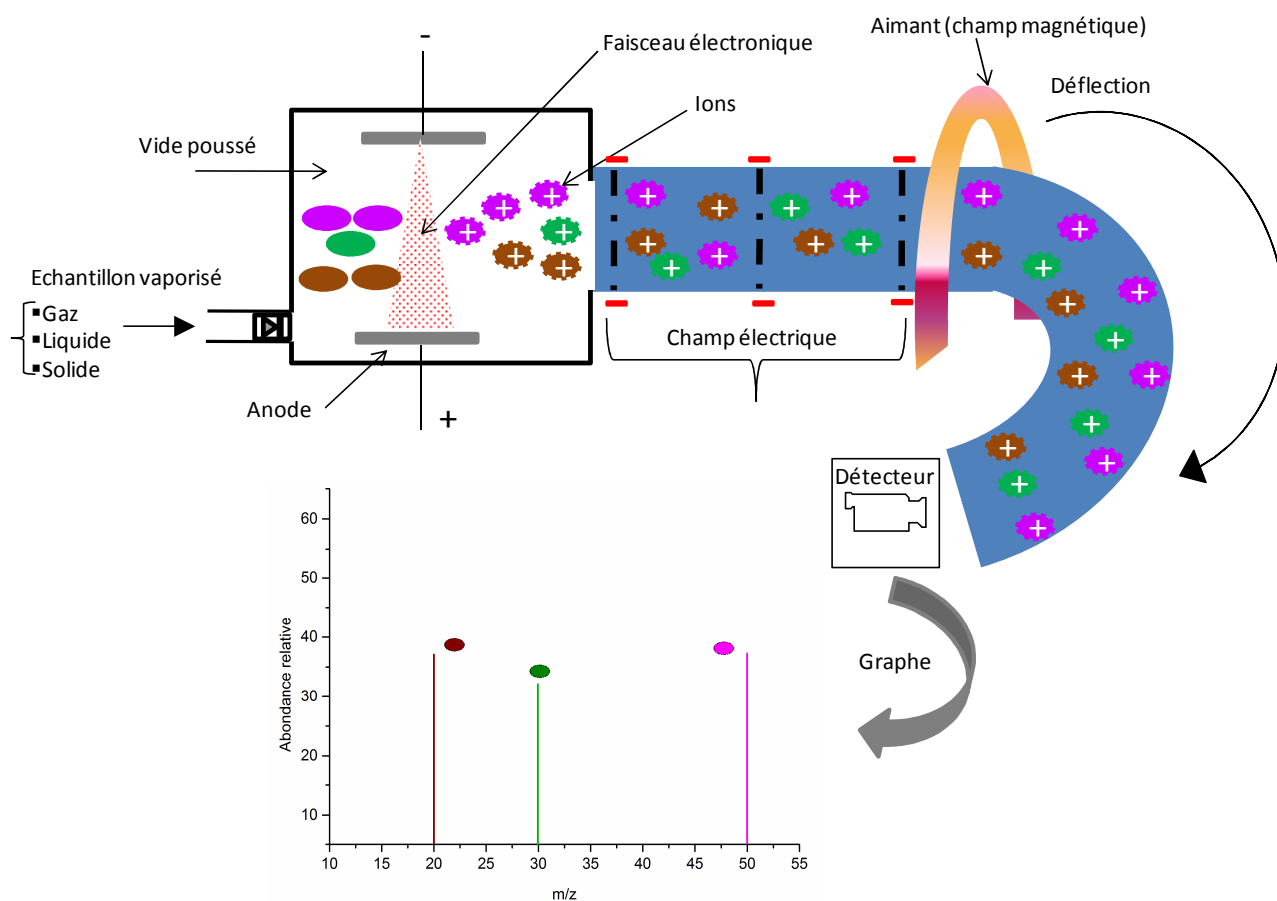


Fig.30. Représentation schématique d'un spectromètre de masse.

4. Abondances naturelles de certains nucléides

Nucléide	Isotopes	Masse	Abondances (%)
H	${}^1_1\text{H}$	1.0078	99.985
	${}^2_1\text{H}$	2.0140	0.015
C	${}^{12}_6\text{C}$	12	98.89
	${}^{13}_6\text{C}$	13.0034	1.11
Cl	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	34.9688	75.53
	${}^{37}_{17}\text{Cl}$	36.9651	24.4
Br	${}^{79}_{35}\text{Br}$	78.9183	50.54
	${}^{81}_{35}\text{Br}$	80.9163	49.46

5. Spectre de masse

Un spectre de masse est une représentation graphique sous forme de pics (lignes verticales) comme le montre la Fig.32.

- ✓ En abscisse : m/z
- ✓ En ordonnée : Intensité (abondance relative des ions)
- Le pic le plus intense est appelé pic de base
- Le pic qui se situe à l'extrémité droite est appelé pic moléculaire (pic parent)

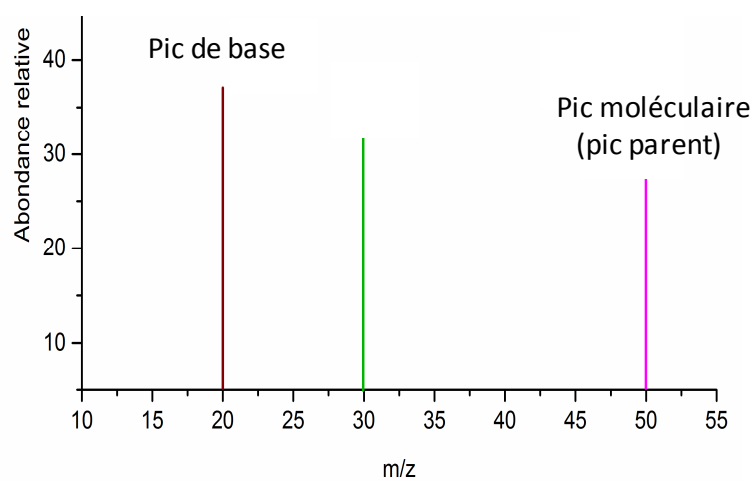


Fig.31. Spectre de masse (spectre typique).

Résonance magnétique nucléaire du proton

Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique d'analyse structurale ; structure des molécules organiques. Elle est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique extérieur (séparation des niveaux d'énergie).

Dans cette partie, on limitera l'étude RMN au noyau de l'atome d'hydrogène ^1H ou RMN du proton (RMNH).

La RMNH détecte les noyaux H et indique dans quel type d'environnement chimique ils se trouvent dans la molécule.

1. Principe

La spectroscopie RMN repose sur la détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique extérieur et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

❖ Analogie

Le noyau de l'atome d'hydrogène ^1H a un comportement magnétique analogue à celui d'une aiguille aimantée. En l'absence de tout champ magnétique, une aiguille aimantée s'oriente de façon quelconque. En présence d'un champ magnétique, elle s'oriente dans la même direction et dans le même sens que ce champ magnétique.

Pour modifier l'orientation de l'aiguille aimantée, il faut lui apporter de l'énergie. Le phénomène est similaire avec les noyaux ^1H d'une molécule.

Leur propriété magnétique, analogue à celle d'une aiguille aimantée, fait que les noyaux ^1H d'une molécule vont s'orienter dans la même direction et le même sens que le champ

magnétique extérieur (généré par spectromètre). Pour modifier cette orientation, il faut apporter au noyau ^1H un quantum d'énergie grâce à une onde électromagnétique de fréquence particulière, appelée fréquence de résonance. Ce phénomène (absorption) s'appelle résonance magnétique nucléaire (RMN).

2. Spin nucléaire

Lorsque les électrons tournent sur eux-mêmes (spin) par rapport à l'axe de rotation, ils créent un champ magnétique de deux orientations différentes caractérisées par les valeurs de $+1/2$ et $-1/2$ du nombre quantique de spin.

La notion de spin s'applique également à certains noyaux atomiques. En effet, certains d'entre eux se comportent comme un petit aimant. Puisque les noyaux sont chargés et qu'une charge électrique en rotation engendre un champ magnétique. Le moment magnétique résultant (μ), orienté selon l'axe de rotation, est proportionnel à la quantité de mouvement angulaire P :

$$\mu = \gamma P$$

Gamma : gyromagnétique du spin nucléaire

Selon la mécanique quantique, un noyau de spin I placé dans un champ magnétique uniforme ne peut prendre que $2I+1$ orientations.

L'ensemble des nombres quantiques magnétiques m peut s'écrire :

$$m = I, I - 1, I - 2 \dots - I$$

3. Levée de la dégénérescence

Le couplage entre un noyau de spin non nul et une induction magnétique B_0 entraîne une modification de l'énergie potentielle E du noyau (levée de dégénérescence) :

$$E = -\gamma \frac{h}{2\pi} m \times B_0$$

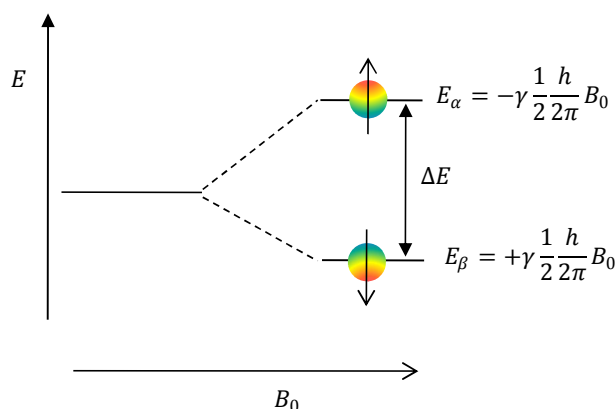


Fig.32. Couplage spin-champ magnétique.

Pour H : $I=1/2$ et donc $m=+1/2, -1/2$ noté respectivement alfa et beta.

$$E_{\alpha} = -\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$E_{\beta} = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\Delta E_{\alpha-\beta} = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 - \left(-\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 \right) = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\nu_{\alpha \rightarrow \beta} = \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

ν_0 est la fréquence que doit avoir l'onde électromagnétique (radio) pour qu'il y ait transition.

Cette fréquence est appelée fréquence de résonance (absorption) ou fréquence de Larmor.

4. Blindage et déblindage (dû à l'environnement électronique)

Généralement, au sein d'une molécule, chaque atome (noyau) se trouve dans un environnement rapproché qui lui est propre si bien que la valeur du champ extérieur atteignant son noyau lui est spécifique, à moins qu'il y ait des éléments de symétrie particuliers dans la molécule. Ces variations locales de champ appliqué ont pour origine les électrons des liaisons qui par leur circulations créent un très faible champ induit qui s'oppose au champ extérieur appliqué. Cet effet d'écran magnétique, appelé « blindage » conduit à un décalage de la

fréquence de résonance par rapport à celle qu'on aurait observé pour le même noyau s'il était dans le vide (isolé).

L'effet d'écran est quantifié au moyen de la constante d'écran σ (directement proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau)

$$B_{eff} = B_0(1 - \delta)$$

B_{eff} est le champ effectif atteignant le noyau

δ est supérieur à zéro

Le champ magnétique ressenti par le noyau est donc plus faible que B_0 .

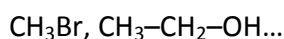
Si la densité d'électrons augmente, l'effet du champ magnétique sur le noyau décroît et, au contraire si la densité d'électrons diminue, l'effet du champ magnétique sur le noyau croît. Chaque proton dans une molécule est blindé à des degrés divers dépendant de son environnement électronique. Les différences entre les fréquences de résonance des différents protons d'une molécule sont très petites.

Un groupement attracteur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton diminuera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs faibles (fréquences plus élevées). Par contre un groupement donneur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton augmentera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs forts (fréquences plus basses). Le remplacement progressif des hydrogène du méthane par des chlore fait se déplacer la fréquence d'absorption parce que le chlore a tendance à faire diminuer la densité électronique des atomes d'hydrogène.

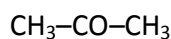
5. Groupes de proton et protons équivalents

Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique (résonnent strictement à la même fréquence). On considère des protons comme équivalents s'ils sont portés par le même atome de carbone, ou s'ils sont portés par des atomes de carbone impliqués dans une relation de symétrie dans la molécule.

Exemple 1:



Exemple 2 :



Les protons équivalents ont le même déplacement chimique (représenté par le même signal).

Le nombre de signaux est égal au nombre de groupes d'atomes équivalents.

6. Déplacement chimique

La circulation des électrons dans les diverses orbitales moléculaires crée des champs magnétiques locaux, qui s'opposent, le plus souvent, au champ magnétique extérieur (B_0). Le champ réellement « ressenti » localement par les noyaux n'est donc plus exactement celui appliqué (légèrement inférieur au champ extérieur). Pour quantifier ce décalage, on emploie le déplacement chimique qu'est défini comme suit :

$$\delta = \frac{\nu(\text{Subs}) - \nu(\text{Ref})}{\nu_0} \times 10^6 \text{ (en ppm)}$$

ν_{subs} = fréquence de résonance du proton dans la molécule étudiée en Hz

ν_{Ref} = fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence (TMS) en Hz

ν_0 = fréquence de résonance du proton isolé en Hz (proportionnelle au champ magnétique B_0)

10^6 : facteur multiplicatif (pour obtenir des valeurs sans puissance)

Le déplacement chimique augmente si un atome ou un groupe d'atomes voisin du proton est très électronégatif.

Exemple

- ✓ Le déplacement chimique d'un proton dans un environnement R-CHO se situe autour de 9,5 à 11 ppm. La proximité de liaisons doubles entraîne aussi une augmentation du déplacement chimique d'un proton.
- ✓ Les protons du benzène (C_6H_6) ont un déplacement chimique autour de 7,3 ppm.

7. Multiplicité des signaux (règle des (n+1)-uplets)

Le signal de résonance d'un proton peut-être constitué d'un pic unique et très fin, ou de multiplets. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant pour voisins n protons équivalents voisins (non équivalents au groupe) présente un signal de résonance constitué de (n+1) pics appelé multiplet (voir Fig.34). Aucun voisin donne un singulet, un voisin donne un doublet, deux voisins un triplet, etc.

Nb pics	1	2	3	4	5	6	7
Nom	singulet	doublet	triplet	quadruplet	quintuplet	sextuplet	septuplet

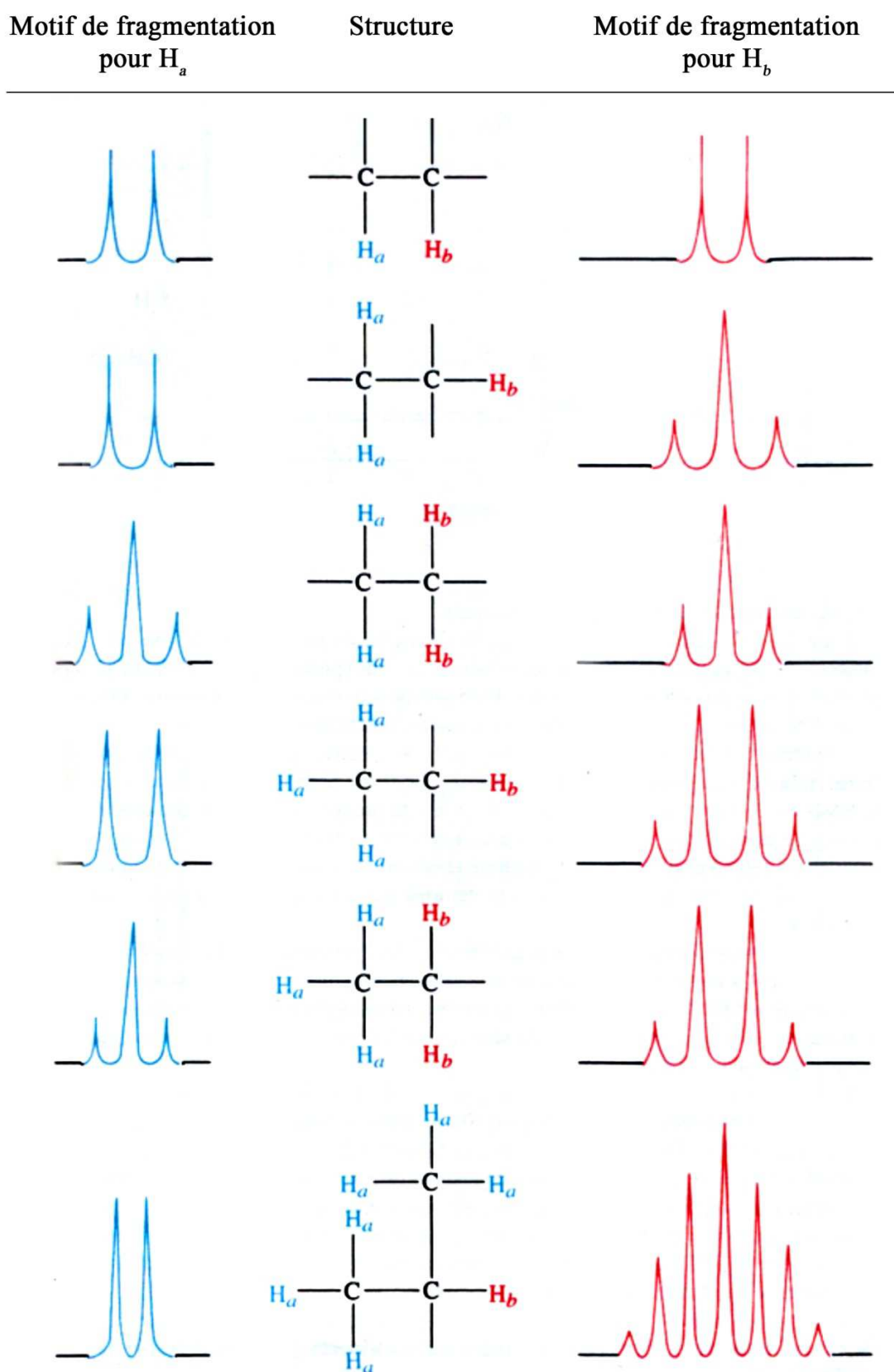


Fig.33. Démultiplication des signaux de certaines structures.

8. Expérimental

L'étude RMN nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre RMN. La Fig.35 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre RMN. Il est constitué d'un aimant, d'un générateur radio, compartiment d'échantillonnage, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement.

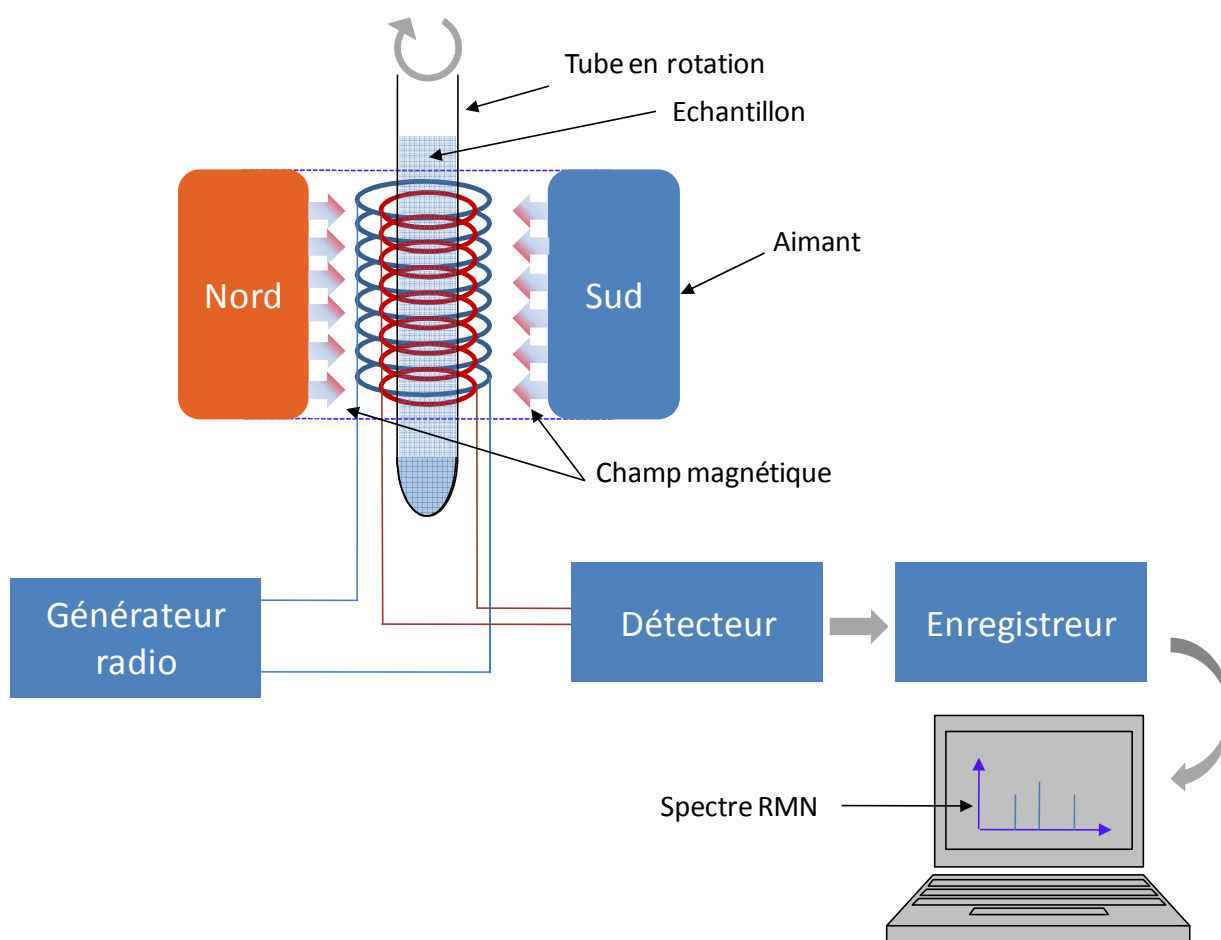


Fig.34. Schéma d'un spectromètre RMN.

8.1. Allure d'un spectre RMN

Un spectre de RMN représente un certain nombre de signaux très fins, simples ou multiples.

En ordonnée : intensité du signal RMN (en unités arbitraires).

En abscisse : une grandeur liée à la fréquence de résonance du proton, appelée déplacement chimique δ (en parties par million : ppm), l'axe étant orienté de droite à gauche.

Remarques

- L'origine de l'axe des abscisses est sur le signal du TMS ;
- Les valeurs typiques de déplacement chimique sont comprises entre 0 et 11 ppm ;
- L'intérêt du TMS est qu'il donne un signal intense même à faible dose ;
- La plupart des fréquences de résonance classiques sont nettement supérieures à celle du proton dans le TMS, donc le signal du TMS se situe à droite du spectre, bien éloigné des autres.
- Les spectres donnés sont directement étalonné en ppm par rapport au TMS comme référence.

8.2. Courbe d'intégration

L'aire sous la courbe d'un signal RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. On fait apparaître la courbe d'intégration sur le spectre. Elle est constituée de paliers successifs, dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

8.3. Méthode d'analyse d'un spectre de RMN (Lecture d'un spectre RMN)

En général, avant d'étudier un spectre de RMNH, il est souhaitable d'étudier le spectre IR et de déterminer les groupes caractéristiques présents dans la molécule. Ensuite, voici une méthode pour analyser un spectre de RMN :

1. Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.

2. Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.
3. Analyser la multiplicité de chaque signal pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.
4. Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques pour vérifier la formule de la molécule.

9. Exemple d'application

La Fig.36 présente le spectre RMNH du 2-méthylbut-1-ène. Il est constitué de quatre raies ; singulet, quadruplet, singulet et triplet.

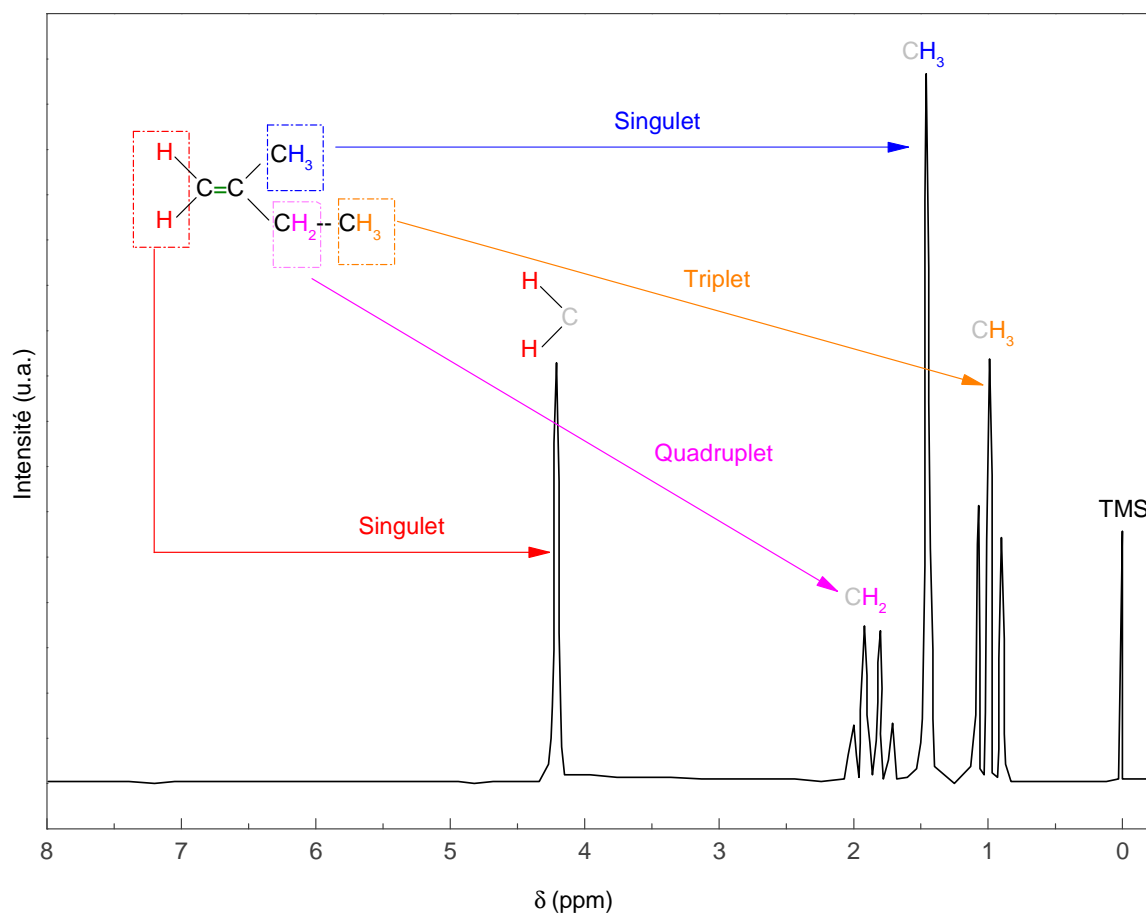


Fig.35. Spectre RMNH du 2-méthylbut-1-ène.

Bibliographie

- [01]** Douglas Arvid Skoog, F. James Holler, Timothy A. Newman, Principles of instrumental analysis, Harcourt Brace and company, 1998.
- [02]** Tony Owen, Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy, Germany 06/00, 5980-1397E.
- Advancing the Chemical Sciences, Ultraviolet – Visible Spectroscopy (UV), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [03]** Subodh Kumar, Spectroscopy of Organic Compounds, Guru Nanak Dev University Amritsar-143005 (2006).
- [04]** Claude Audigé, Gérard Dupont, François Zonszain, Principes des méthodes d'analyse biochimique, Volume 2, Amazon France, (ISBN : 2-7040-0684-9) 1992.
- [05]** Barbara Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2004 (ISBN: 978-0-470-85428).
- [06]** Advancing the Chemical Sciences, Infrared Spectroscopy (IR), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [07]** Advancing the Chemical Sciences, Mass Spectroscopy (MS), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [08]** J. Michael Hollas, Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2004 (ISBN: 0 470 84416 7), the Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.



المسيلة في : 2015/06/02

للرقم: 232/ 2015/

مستخلص من محضر اللجنة العلمية

في اليوم الثاني من شهر جوان عام ألفين وخمسة عشر درست اللجنة العلمية للقسم طلب المصادقة على المطبوعة المقدمة من طرف الدكتور: بوزنيط يزيد و التي تتضمن مجموع الدروس المقدمة لطلبة الليسانس بقسم الكيمياء في جامعة محمد بوضياف المسيلة تحت عنوان: "تقنيات التحاليل الفيزيوكيميائية 2"

فبناء على تعيين السيد: مروش عبد الله، الرتبة: أستاذ تعليم عالي اختصاص: كيمياء فيزيائية كخبير لتفحص وإبداء الرأي في هذه المطبوعة، وبناء على التقرير المقدم من طرف هذا الأخير و الذي تضمن في خلاصته الموافقة على هذه المطبوعة شكلا و مضمونا صادقت اللجنة العلمية عليها بالإجماع .

رئيس اللجنة العلمية

عز الدين ملوكي