

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mustapha Stambouli de Mascara



Faculté des Sciences Exactes  
Département de Physique

# **Cours sur Les Techniques d'Analyses Physico-chimiques**

**Destiné aux étudiants de Deuxième année licence en physique**

**Quatrième Semestre**

**Domaine : Sciences de la matière**

**Spécialité : Physique**

**Enseignant : Younes MOUCHAAL**

**Année Universitaire 2024/2025**

## Avant-propos

Les méthodes d'analyses spectroscopiques permettent de sonder la matière par différentes méthodes pour obtenir des informations sur la structure des molécules qui composent cette matière. Les techniques d'analyse Physico-chimiques se basent sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et une molécule. L'énergie d'une molécule résulte de quatre contributions : L'énergie des électrons ( $E_e$ ), l'énergie de translation ( $E_t$ ), l'énergie de vibration ( $E_v$ ) et l'énergie de rotation ( $E_r$ ). Ces énergies sont quantifiées. A chaque énergie, lui correspond un type de spectroscopie. Chaque type de spectroscopie donnera des informations différentes sur la nature du composé chimique étudié à savoir, l'instauration, les fonctions, l'environnement des atomes et le nombres d'atomes par la spectroscopie Uv-visible, infrarouge, résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie de masse respectivement. Ce fascicule est un bon support pédagogique pour les étudiants en deuxième année Physique.

Le présent cours donne une définition sur la technologie des techniques d'analyse physico-chimiques. Une importance particulière est portée sur les techniques communément employé dans le domaine d'étude des matériaux tel que la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie infrarouge ....

Ce polycopie de cours peut être adopté comme manuel de base, aux niveaux License, par les étudiants de nos facultés ; ou comme monographie, par nos collègues enseignants dans le domaine de la spectroscopie, l'efficacité et d'étude des systèmes d'analyse.

# Table de matière

## Introduction

### Chapitre I. Introduction aux méthodes spectrales

I.1. Introduction	5
I.2. Définition du spectre optique	5
I.3. généralité sur les spectres électromagnétiques	5
<i>1.3.1. Les interactions fondamentales</i>	5
<i>1.3.2. La Mécanique de Newton et le modèle planétaire de l'atome</i>	7
<i>1.3.3. Quantification de l'énergie d'un atome</i>	8
I.4. Quantification de l'énergie d'un atome : postulats de BOHR ( 1913 )	9
I.5. Application des postulats de BOHR	10
I. 6. Exercices	12

### Chapitre II. Les lois d'absorption et application de la loi de BEER LAMBERT à la spectrophotométrie UV-Visible

II.1. Introduction	14
II.2. Définition du spectre optique	14
II.3. Domaines d'absorption	15
II. 4. Grandeurs spectro-photométriques	16
II.5. Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert	17
II.6. Différents chromophores	19
II. 7. Exercices	22

### Chapitre III. Spectrophotométrie d'absorption atomique

III.1. Principe et théorie	23
III.2. Instrumentation.	24
<i>III.2.1. La lampe à cathode creuse</i>	24
<i>III.2.2. Le nébuliseur</i>	24
<i>III.2.3. Le détecteur</i>	25
III.3. Caractéristiques d'une flamme et Four d'atomisation.	25
III.4. Interférences.	25

### Chapitre IV. Spectrométrie Infrarouge

IV.1. Introduction	27
IV.2. Présentation du spectre du moyen infrarouge.	27
IV.2. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge.	28

IV.3. Bandes de vibration-rotation du moyen infrarouge.	30
IV. 4. Exercices	33
<b>Chapitre V. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire</b>	
V.1. Introduction	36
V.2. Généralités	36
V.3. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau.	36
<i>V.3.1. Les états quantiques magnétiques de spin</i>	36
V.4. La RMN de l'hydrogène	38
V.5. Structure hyperfine. Couplage spin-spin	39
<i>V.5.1 Le déplacement chimique</i>	39
V.6. Exercice	41
<b>Chapitre VI. Spectrométrie de masse</b>	
VI.1. Introduction	43
VI.2. Principe de la méthode	43
VI.3. Méthodes d'ionisation	44
VI.4. Déviation des ions-spectre de Bainbridge	45
<i>VI.4.1. Champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des ions</i>	45
<i>VI.4.2. Dispersion selon les masses</i>	46
<i>VI.4.3. Dispersion selon les énergies cinétiques</i>	46
VI.5. Performance du spectromètre de masse	46
VI.6. Analyseur du Spectromètre de Masse	48
VI.7. Applications et Exercices	48
<b>VII. Références</b>	51

# Chapitre I. Introduction aux méthodes spectrales

## I.1. Introduction

On décrit un rayonnement électromagnétique par ses caractéristiques les plus accessibles, selon sa forme et son utilisation.

On caractérise habituellement les ondes radio par la *fréquence*, qui s'applique aussi bien aux circuits des appareils qu'on utilise pour les produire.

Quand les fréquences croissent, les longueurs d'onde correspondantes se raccourcissent jusqu'à devenir du même ordre de grandeur que les appareils, et deviennent le paramètre d'utilisation le plus courant.

Au-delà d'une certaine limite, on utilise principalement des instruments d'optique, tout comme pour la lumière, et la *longueur d'onde* dans le vide devient la caractéristique la plus commode. Elle joue directement dans le calcul des interférences dans les réseaux de diffraction et dans beaucoup d'autres applications.

À partir des rayons X, les longueurs d'onde sont rarement utilisées : comme il s'agit de particules très énergétiques, c'est l'*énergie* correspondant au photon X ou  $\gamma$  détecté qui est plus utile.

## I.2. Définition du spectre optique

La lumière blanche peut se décomposer en arc-en-ciel à l'aide d'un prisme ou d'un réseau de diffraction. Chaque « couleur spectrale » de cette décomposition correspond à une longueur d'onde précise ; cependant, la physiologie de la perception des couleurs fait qu'une couleur vue ne correspond pas nécessairement à une radiation de longueur d'onde unique mais peut être une superposition de radiations monochromatiques. La spectrométrie étudie les procédés de décomposition, d'observation et de mesure des radiations en ondes monochromatiques.

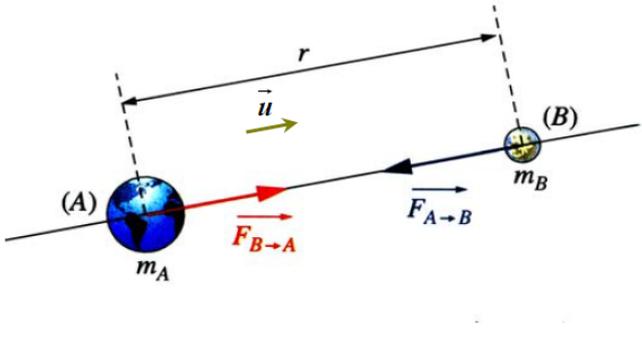
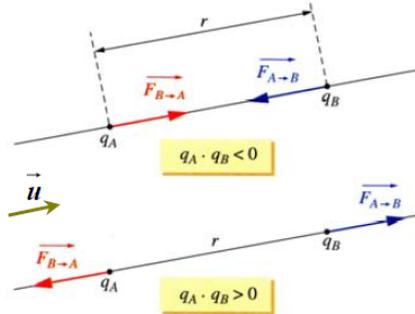
Les photons de lumière visible les plus énergétiques (violet) sont à 3 eV. Les rayons X couvrent la gamme 100 eV à 100 keV. Les rayons  $\gamma$  sont au-delà de 100 keV. Des photons  $\gamma$  de plus de 100 MeV (100 000 000 eV) émis par un quasar ont été détectés.

## I.3. généralité sur les spectres électromagnétiques

### 1.3.1. Les interactions fondamentales

Elles sont au nombre de quatre : l'interaction gravitationnelle, l'interaction électromagnétique (dont un cas particulier est l'interaction électrostatique), l'interaction forte et l'interaction faible.

Les deux dernières régissent les phénomènes à l'échelle nucléaire. Les interactions gravitationnelles et électrostatiques permettent d'expliquer les mouvements de systèmes à notre échelle ou systèmes macroscopiques.

Interaction gravitationnelle	Interaction électrostatique
	
<p>Entre deux masses <math>m_A</math> et <math>m_B</math> les forces d'interaction gravitationnelles sont</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Toujours attractives ;</li> <li>▪ De valeurs proportionnelles aux masses ;</li> <li>▪ De valeur inversement proportionnelles au carré de la distance.</li> <li>▪ <math>\vec{F}_{A \rightarrow B} = -\vec{F}_{B \rightarrow A} = -G \frac{m_A m_B}{r^2} \vec{u}</math> Où <math>G</math> est la constante gravitationnelle (satellites et planètes) <math>G=6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{Kg}^{-2}</math></li> </ul>	<p>Entre deux charge <math>q_A</math> et <math>q_B</math> les forces d'interaction gravitationnelles sont</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ attractives (<math>q_A</math> et <math>q_B</math> de signes contraires soit <math>q_A q_B &lt; 0</math>);</li> <li>▪ Ou répulsives attractives (<math>q_A</math> et <math>q_B</math> de meme signes soit <math>q_A q_B &gt; 0</math>)</li> <li>▪ De valeurs proportionnelles aux charges ;</li> <li>▪ De valeurs inversement proportionnelles au carré de la distance.</li> <li>▪ <math>\vec{F}_{A \rightarrow B} = -\vec{F}_{B \rightarrow A} = -k \frac{q_A q_B}{r^2} \vec{u}</math> Où <math>k</math> est constante universelle, <math>k=9,0 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}</math></li> </ul>

**Figure 1.** Les forces d'interaction gravitationnelles et électrostatiques.

Nous détaillons ci-après l'analogie formelle entre les forces d'interaction gravitationnelle et électrostatique

- Elles suivent la troisième loi de Newton (elles sont opposées et ont même droite d'action).
- Leurs valeurs sont inversement proportionnelles au carré de la distance.

Pour les différences entre les deux interactions nous citons :

- L'interaction gravitationnelle est toujours attractive, tandis que l'interaction électrostatique est tantôt attractive, tantôt répulsive.
- A distance égale, l'interaction électrostatique est beaucoup plus intense que l'interaction gravitationnelle.

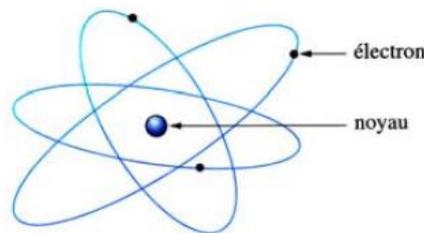
S'en persuader en prenant l'exemple d'un système {électron-proton} pour lequel le rapport  $F_{\text{électrostatique}}/ F_{\text{gravitationnelle}}$  est de l'ordre de  $10^{39}$ : on effectuera le calcul de  $F_{\text{électrostatique}}/ F_{\text{gravitationnelle}}$  en recherchant les valeurs de la charge élémentaire et des masses du proton et de l'électron.

### 1.3.2. La Mécanique de Newton et le modèle planétaire de l'atome ( Rutherford 1911 )

A l'échelle cosmique, le mouvement des planètes du solaire est régi par l'interaction gravitationnelle: la mécanique de Newton permet d'expliquer leurs mouvements elliptiques ou circulaires autour du Soleil.

En 1911, le savant anglais Ernest Rutherford, en utilisant l'analogie formelle entre les interactions électrostatique et gravitationnelle, propose logiquement un modèle planétaire (figure 2) pour l'atome ou modèle de Rutherford, explicable à l'aide de la Mécanique de Newton :

«Les électrons tournent autour du noyau sous l'effet des forces électrostatiques attractives : leurs mouvements sont circulaires ou elliptiques comme ceux des planètes autour du Soleil » (les expressions des forces d'interaction gravitationnelles et électrostatiques ayant même forme).



**Figure 2.** Modèle planétaire de l'atome

- La question qui se posait : le modèle de Rutherford, basé sur la validité de la Mécanique de Newton, était-il en mesure d'expliquer des phénomènes
- Que prévoit la Mécanique de Newton en termes énergétiques pour un électron d'un atome dans le modèle de Rutherford ?

Pour un satellite, la Mécanique de Newton prévoit que : les trajectoires sont circulaires ou elliptiques ; sur une trajectoire, l'énergie mécanique reste constante ; toutes les valeurs de l'énergie mécanique sont permises (donc toutes les trajectoires sont possibles), ce qui signifie que les variations d'énergie d'un satellite sont nécessairement continues.

Conséquence : le modèle de Rutherford, basé sur la Mécanique de Newton, prévoit donc que dans un atome, les variations d'énergie d'un électron, satellite du proton sont continues.

Cela est-il vrai ?

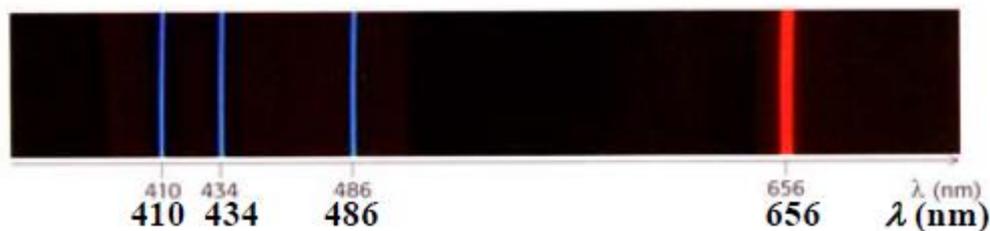
### 1.3.3. Quantification de l'énergie d'un atome: insuffisance de la Mécanique de NEWTON

Le modèle de Rutherford fut remis en question par son élève, le physicien danois Niels BOHR en 1913 pour plusieurs raisons : il ne pouvait expliquer l'identité parfaite des atomes de même composition, par exemple l'égalité de leurs rayons atomiques: en effet les systèmes planétaires étant à priori tous différents (conditions initiales de satellisation différentes), les atomes devraient tous être différents ; Il ne pouvait expliquer l'existence des spectres de raies d'émission des atomes.

Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène :

Une vapeur atomique d'hydrogène excitée par chauffage ou par bombardement électronique émet une lumière dont le spectre est discontinu : on l'appelle un spectre de raies d'émission.

Une photo du spectre est donnée ci-contre ainsi que les valeurs des longueurs d'onde des 4 raies les plus intenses dans le domaine visible.



**Figure 3.** Spectre de raies d'émission de l'atome d'hydrogène

Le bombardement électronique transfère aux atomes de l'énergie : on dit qu'ils sont dans un état excité, donc instable. Ils perdent alors spontanément l'énergie reçue pour rejoindre un état plus stable (on dit qu'ils se dés excitent) en émettant de l'énergie lumineuse.

- **Quantification des fréquences ou des longueurs d'onde des radiations émises.**

La présence d'un spectre de raies montre que les fréquences (ou les longueurs d'onde) des radiations émises ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, c'est à dire une suite discontinue de valeurs : on dit que les fréquences sont quantifiées, ou qu'il y a quantification des fréquences d'émission (du latin quantum qui signifie combien ?) : on peut « compter » les fréquences présentes dans le spectre d'émission d'une vapeur atomique.

#### 1.4. Quantification de l'énergie d'un atome : postulats de BOHR ( 1913 )

Le modèle du photon Pour interpréter les spectres d'émission atomique, BOHR utilise les travaux des physiciens allemands Max PLANCK sur le rayonnement des corps chauffés ou rayonnement thermique et Albert EINSTEIN sur l'effet photoélectrique. En 1900, Planck, pour expliquer le rayonnement thermique, émet l'hypothèse que les ondes électromagnétiques transportent de l'énergie par paquets appelés « quanta d'énergie » (c'est la théorie des quanta de Planck).

En 1905, Einstein, pour expliquer l'effet photoélectrique (c'est à dire l'émission d'électrons par un métal irradié par de la lumière), émet l'hypothèse que les quanta d'énergie de Planck sont transportés par des particules de lumière appelés photons et relie l'énergie de ces photons à la fréquence de l'onde électromagnétique.

Einstein met donc en évidence un deuxième aspect de la lumière: l'aspect corpusculaire. Retenons le résultat important suivant :

- Une onde électromagnétique  $\nu$  et de longueur d'onde dans le vide  $\lambda$ , est constituée de photons. L'énergie  $E_{ph}$  de chaque photon est donnée par la relation :

$$E_{ph} = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (1)$$

Avec  $E_{ph}$  en joule (J),  $\nu$  en hertz (Hz) et  $\lambda$  en mètre (m).

La constante  $h$ , issue de la théorie des quanta est appelée « constante de Planck » :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J S.}$$

#### **Les postulats de BOHR :**

BOHR rassemble les résultats concernant l'interprétation des spectres atomiques et le modèle du photon :

- Les fréquences des radiations présentes dans les spectres atomiques sont quantifiées
- la lumière émise lors de la désexcitation des atomes est constituée de photons dont les énergies

$E_{phot} = h \cdot \nu$  ne peuvent donc prendre que des valeurs bien déterminées, c'est à dire sont également quantifiées, puisque ces énergies ne dépendent que de  $\nu$ .

Or d'après le principe de conservation de l'énergie, l'énergie d'un photon émis ne peut qu'être égale à la diminution de l'énergie de l'atome : BOHR en déduit que les variations d'énergie de

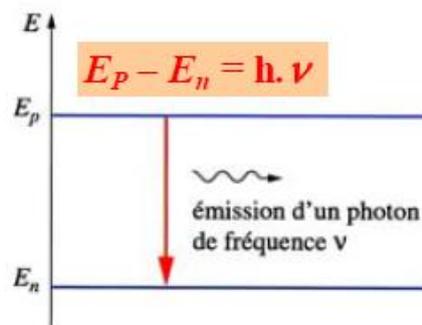
l'atome ne peuvent être que quantifiées et que par conséquent les états d'énergie de l'atome sont également quantifiés.

Il énonce donc ces résultats sous forme de postulats qui portent le nom de postulats de BOHR :

- *Les variations d'énergie d'un atome sont quantifiées*
- *L'atome ne peut exister que dans des états d'énergie bien définis appelés « niveau d'énergie » : les niveaux d'énergie d'un atome sont quantifiés*
- *Lorsqu'un atome excité se déexcite en passant d'un niveau d'énergie  $E_p$  vers un niveau d'énergie inférieur  $E_n$  (il effectue une transition) il émet un photon de fréquence  $\nu$  d'énergie  $E_{ph}$  donnée par la relation :*

$$E_{ph} = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (1)$$

*C'est la relation de Bohr qui traduit la conservation de l'énergie.*



**Figure 4.** Transition électronique et émission photonique

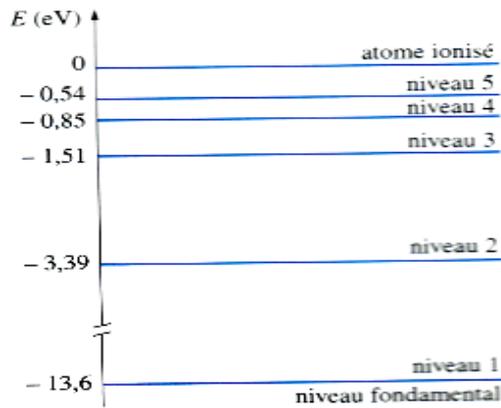
### 1.5. Application des postulats de BOHR :

Un diagramme énergétique représente l'ensemble des niveaux d'énergie d'un atome :

- le niveau d'énergie le plus bas correspond à l'état le plus stable de l'atome : on l'appelle le niveau fondamental.
- Les autres (préalablement vides) niveaux sont appelés niveaux excités.
- Le choix d'une origine des énergies (niveau de référence) fixe les valeurs des niveaux d'énergie de l'atome.

Deux choix particuliers du niveau de référence :

- Si le niveau de référence est un état de première ionisation de l'atome, (état pour lequel un seul électron est infiniment éloigné de l'atome avec une énergie cinétique nulle), les valeurs des énergies des divers niveaux sont toutes strictement négatives : c'est le cas du diagramme ci-après dans le cas d'un atome d'hydrogène.

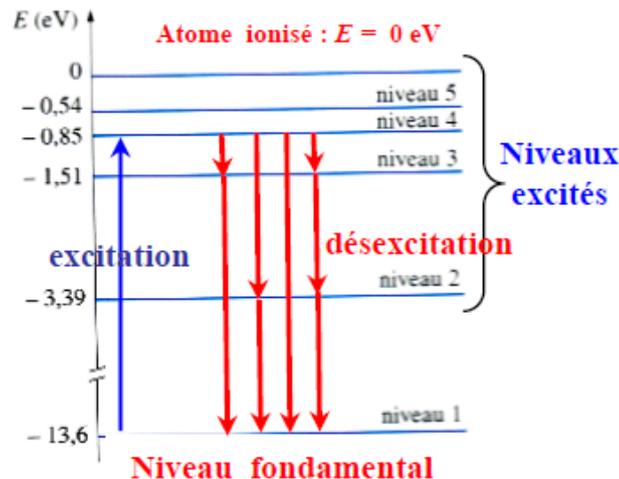


**Figure 5.** Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

- Si au contraire le niveau de référence est le niveau fondamental, les énergies des niveaux excités sont alors toutes strictement positives.

Lorsqu'un atome est dans un état excité :

- Il se désexcite spontanément en rejoignant le niveau fondamental, soit directement, soit indirectement en passant par divers niveaux excités intermédiaires ( figure 6 ) ;
- Chaque désexcitation est suivie de l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence entre les niveaux d'énergie de la transition ; la longueur d'onde  $\lambda$  du photon émis ( $E_{phot,émis} = h.c/\lambda$ ) est une longueur d'onde d'une raie du spectre d'émission de l'atome.

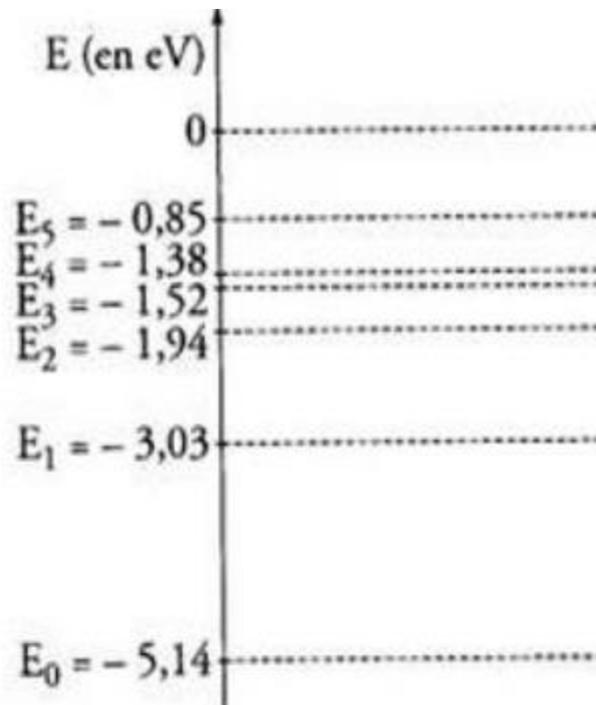


**Figure 6.** Spectre de raies d'émission de l'atome d'hydrogène

## I. 6. Exercices

Le spectre d'émission d'une lampe à vapeurs de sodium est un spectre de raies. Dans le visible, la raie la plus intense est la raie jaune, de longueur d'onde dans le vide  $\lambda=589 \text{ nm}$

1. Calculer, en eV, l'énergie des photons associés à cette radiation
2. On donne ci-contre le diagramme simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium.
  - a. Quel est le niveau d'énergie de l'état fondamental de l'atome ?
  - b. Vérifier que la raie jaune correspond à la désexcitation d'un atome de sodium du premier état excité vers l'état fondamental.



3. On éclaire la vapeur de sodium avec une lumière blanche. Un atome de sodium, initialement à l'état fondamental, peut-il absorber un photon
  - a. dont l'énergie est de 3,0 eV ?
  - b. de fréquence  $8,75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  ?
  - c. de longueur d'onde 679,5 nm ?

### Corrigé type

1. L'énergie d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$\Delta E = \frac{h c}{\lambda}$$

D'où :

$$\Delta E = \frac{3 \times 10^8 \times 6,63 \times 10^{-34}}{589 \times 10^{-9}}$$

$$\Delta E = 3,38 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,11 \text{ eV}$$

**2. a.** L'énergie du niveau fondamental est la plus faible d'un atome, soit

$$E_1 = -5,14 \text{ eV}$$

**b.** La différence d'énergie entre le premier état excité et l'état fondamental d'un atome de sodium est :

$$E_2 - E_1 = -3,03 - (-5,14) = 2,11 \text{ eV}$$

C'est bien l'énergie d'un photon de la raie jaune de son spectre d'émission.

**3.a** on a  $\Delta E = 3 \text{ eV}$

Pour qu'un atome de sodium initialement à l'état fondamental puisse absorber un photon d'énergie 3 eV, il faut que la différence entre  $E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}}$  soit égale à 3,0 eV.

D'après le spectre du sodium ;

$$E_4 - E_1 = -1,51 - (-5,14) = 3,63 \text{ eV}$$

$$E_3 - E_1 = -1,94 - (-5,14) = 3,2 \text{ eV}$$

$$E_2 - E_1 = -3,03 - (-5,14) = 2,11 \text{ eV}$$

Aucune des différences n'est égale à 3 eV donc un atome de sodium, initialement à l'état fondamental, ne peut absorber un photon d'énergie 3 eV

#### **Autre méthode :**

Si l'atome de sodium pouvait absorber un photon d'énergie 3eV, il existerait un niveau d'énergie  $E_n$  tel que :  $\Delta E = E_n - E_1$

$$3,0 = E_n - (-5,14)$$

$$3,0 = E_n - (-5,14)$$

$$E_n = -5,14 + 3,0$$

$$E_n = -2,14$$

Or, ce niveau d'énergie n'existe pas, donc l'atome de sodium ne peut pas absorber un photon d'énergie 3 eV.

## Chapitre II. Les lois d'absorption et application de la loi de BEER LAMBERT à la spectrophotométrie UV-Visible

### II.1. Introduction :

La **loi de Beer-Lambert**, est une relation empirique reliant l'atténuation de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse et à l'épaisseur traversée.

Une partie de la loi est découverte par Pierre Bouguer en 1729 et publiée dans son ouvrage *Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumière*<sup>1</sup>, puis reprise par Jean-Henri Lambert en 1760<sup>2</sup>. La loi de Lambert stipule alors que l'absorbance est directement proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé. En 1852, August Beer adjoint à la loi de Lambert la relation de proportionnalité entre l'absorbance et les concentrations des constituants physico-chimiques responsables de l'atténuation<sup>3</sup>, lui donnant la forme sous laquelle elle est le plus souvent utilisée.

### II.2. principe

L'intensité lumineuse absorbée par une tranche de solution d'épaisseur  $dx$ , contenue dans la cuve est proportionnelle à :

-l'épaisseur  $dx$

-l'intensité incidente  $I$

-la concentration de l'espèce absorbante  $C$ .

La constante de proportionnalité dépend de la longueur d'onde

$$\text{D'où } dI = -k(\lambda)ICdx \quad (2)$$

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -k(\lambda)C \int_0^l dx \quad \Longrightarrow \quad \frac{I_t}{I_0} = -k(\lambda)C l. \quad (3)$$

On appelle transmittance le rapport :

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad 0 \leq T \leq 100\%; \quad (4)$$

L'absorbance ou densité optique est donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \frac{1}{2,3} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{k(\lambda)}{2,3} l C.$$

$$\text{On obtient la } \underline{\text{loi de Beer-Lambert}} : A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) l C \quad (5)$$

Où  $\epsilon(\lambda)$  est le coefficient d'extinction molaire ; il varie à température fixée comme la probabilité d'absorption par la substance étudiée de la radiation  $\lambda$ .

La largeur  $l$  de la cuve est en cm,  $C$  en mol/L.  $A$  est sans unité et  $\epsilon(\lambda)$  en  $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

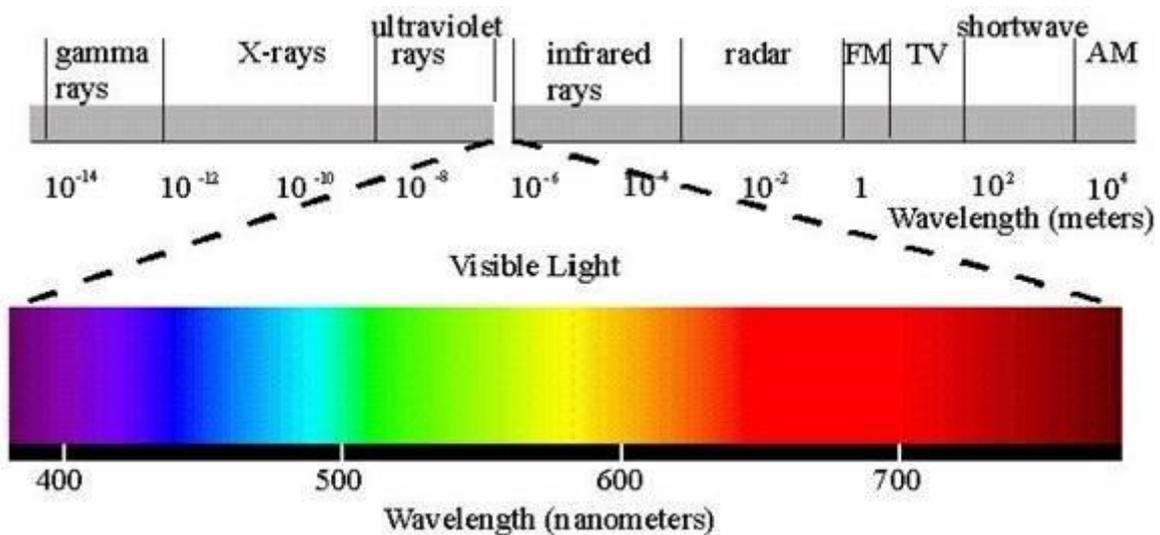
Selon le type de spectroscopie, on utilise  $A$  ou  $T$  en ordonnée, et  $\lambda$  ou  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  (nombre d'ondes) en abscisse.

En l'absence d'absorption,  $I=I_0$  conduit à une ligne droite appelée ligne de base.

Une absorption se traduit par un pic ou une bande.

### II.3. Domaines d'absorption :

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue. On le divise en plusieurs grandes classes de rayonnement, qui s'étudient par des moyens particuliers à chacune d'entre elles.

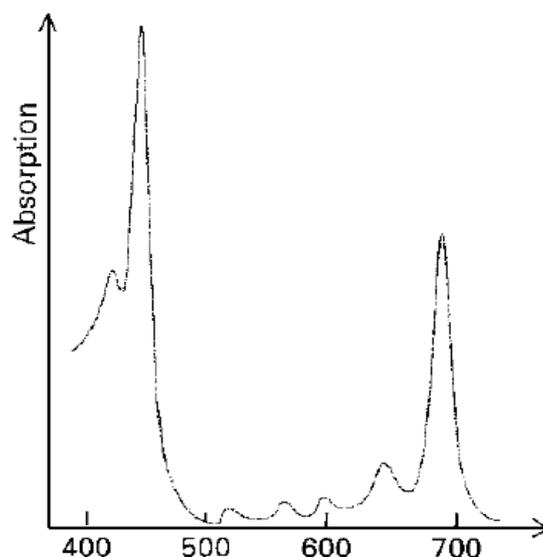


**Figure 7.** Différents domaines du spectre optique

La lumière blanche résulte de la superposition des radiations monochromatiques de longueur d'onde dans le vide comprise entre 400 et 800 nm. C'est une radiation polychromatique (à la différence de la lumière laser, par exemple).

Les UV, également appelé lumière noire, parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X (190 à 400 nm). Il ne peut être observé qu'indirectement, soit par fluorescence, soit à l'aide de détecteurs spécialisés.

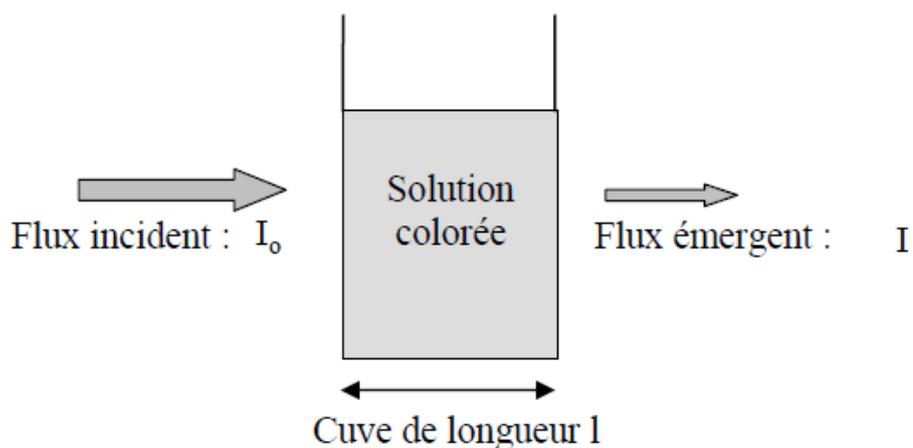
Un exemple de spectre d'absorption obtenue avec la technique de spectroscopie Uv-Visible est montré dans la figure ci-après :



**Figure 8.** Spectre d'absorption de la chlorophylle.

#### **II. 4. Grandeurs spectro-photométriques :**

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance.



**Figure 9.** Schématisation de l'absorbance d'une solution

- Transmission :  $T = I/I_0$  (%) (4)

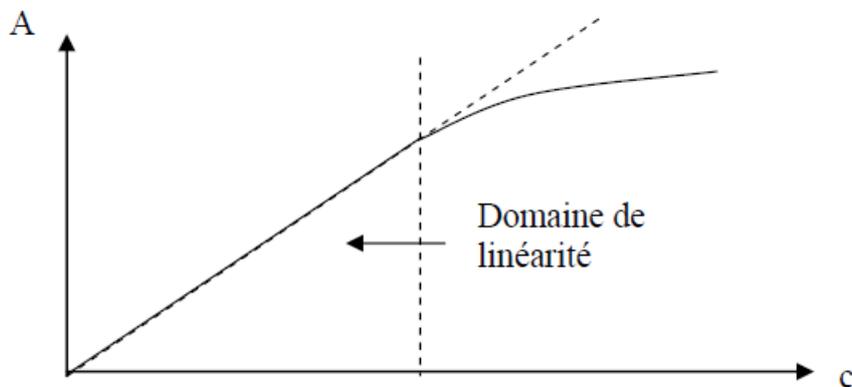
- Opacité :  $O = I_0/I$  (6)

- Absorbance (ou densité optique D.O) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (7)$$

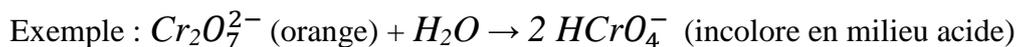
## II.5. Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert

- la lumière utilisée est *monochromatique*
- la concentration n'est pas trop élevée :  $c \approx 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en général pour que les interactions entre molécules soient négligeables



**Figure 10.** Démonstration de la validité de la loi Beer Lambert en fonction de la concentration

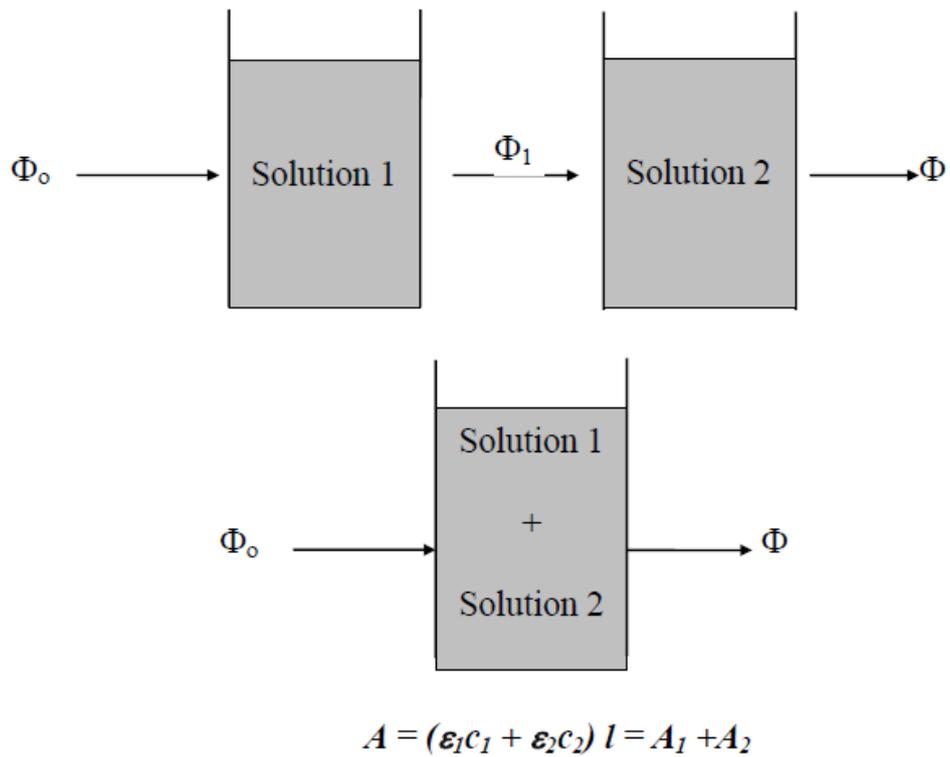
- la solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions
- la solution n'est pas trop concentrée en sels incolores
- la dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique :



- la solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière)
- Il faut travailler en lumière monochromatique car  $\epsilon$  est fonction de la nature du corps absorbant, de la température et de la longueur d'onde.

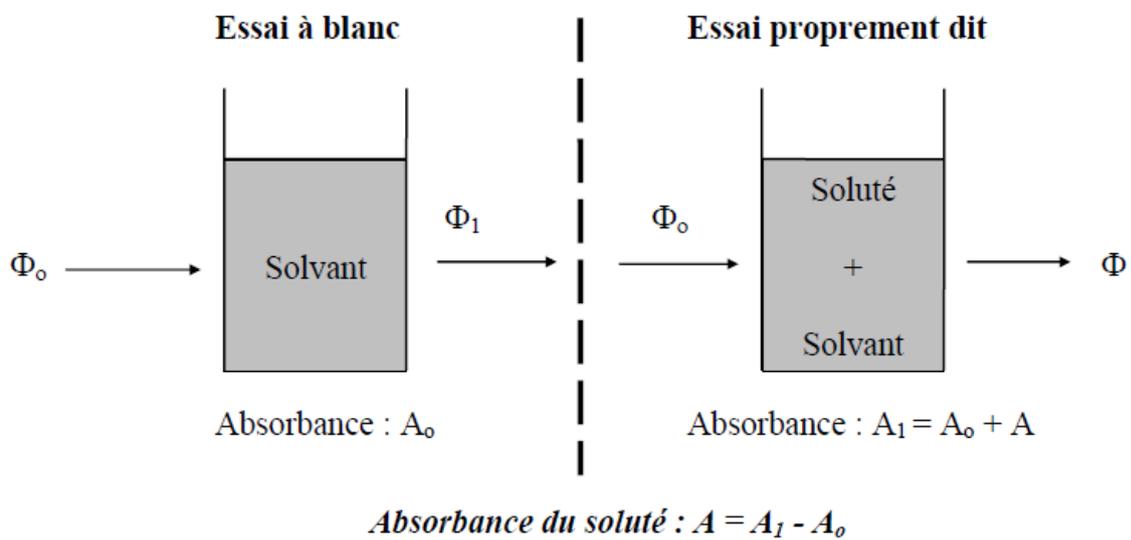
### ➤ *Additivité des absorbances*

Si 2 solutions absorbent à la même longueur d'onde, l'absorbance du mélange est égale à la somme de leurs absorbances :  $A = A_1 + A_2$



**Figure 11.** Additivité des absorbances

➤ *Mesure de l'absorbance d'une solution*

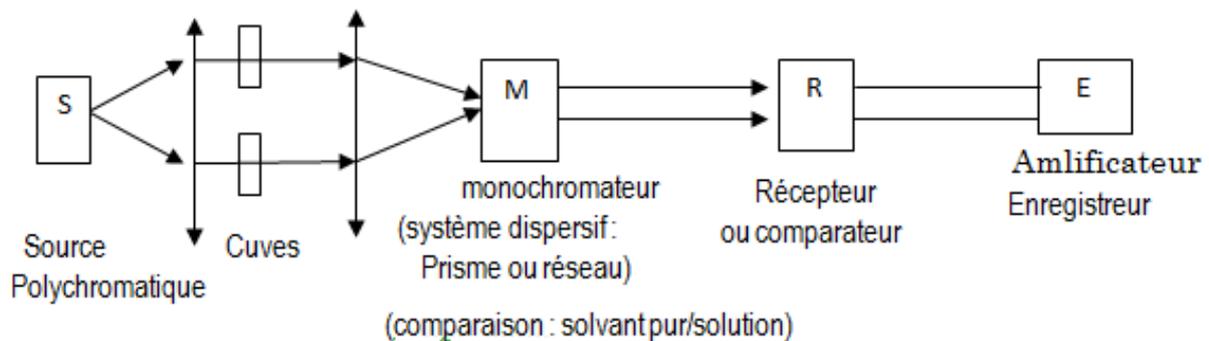


➤ *Figure 12. Mesure de l'absorbance d'une solution*

## II.6. Différents chromophores

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

La longueur d'onde est réglée en fonction de la substance que l'on étudie.



**Figure 12.** Composition d'un spectrophotomètre Uv-Visible

S : source lumineuse à spectre continu :

- lampe à filament de tungstène utilisable entre 300 nm et 1 100 nm.
- lampe à décharge dans le deutérium, utilisable en UV entre 190 nm et 350 nm. Le monochromateur à réseau permet de sélectionner une longueur d'onde et de balayer l'ensemble du spectre lorsque l'on fait tourner le réseau.

Si  $A = 1$ ,  $I/I_0 = 10$ , c'est à dire que 90 % de la lumière incidente a été absorbée par l'échantillon contenu dans la cuve.

Si  $A = 2$ ,  $I/I_0 = 100$ , c'est à dire que 99 % de la lumière incidente a été absorbée par l'échantillon contenu dans la cuve.

On est donc limité par la *sensibilité du détecteur*.

➤ *Détecteurs utilisés :*

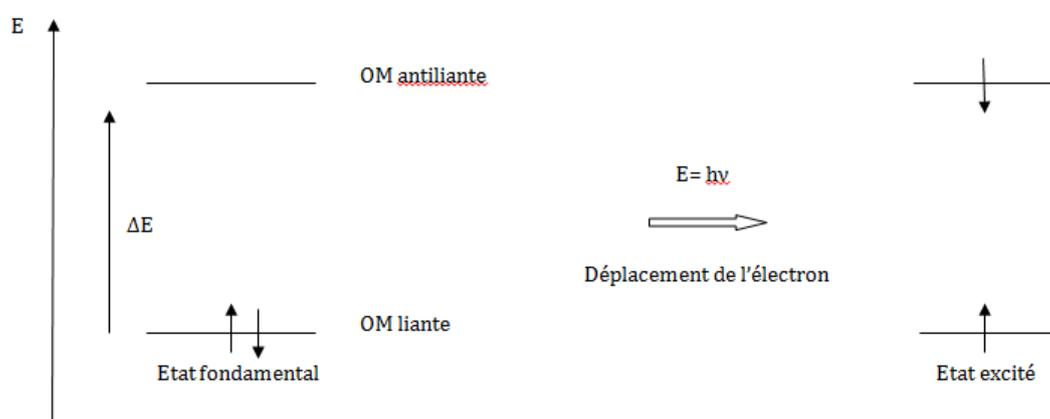
- Cellule photoélectrique
- Barette de diodes CCD
- Photomultiplicateur

Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes.

Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, c'est l'effet batochrome, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet hypsochrome.

Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet hyperchrome. Si elle est diminuée, il y a un effet hypochrome.

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

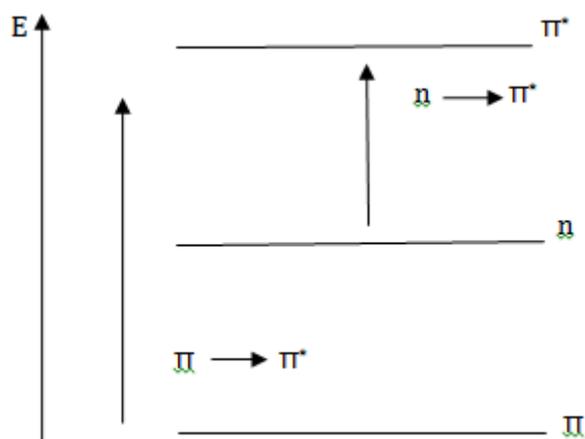


**Figure 13.** Chromophores et transition électronique

Les liaisons  $\sigma$  organiques sont caractérisées par un grand écart d'énergie entre les orbitales liantes et anti-liantes. Pour exciter les électrons de telles liaisons, il faut une radiation dont la longueur d'onde se situe bien en dessous de 200nm. C'est pourquoi cette technique est plutôt utilisée pour étudier les systèmes  $\pi$  lesquels les orbitales remplies et non remplies sont beaucoup plus proches en énergie.

L'excitation électronique conduit à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Mais il est encore plus facile d'exciter des électrons non liants (n) vers des états plus élevés en énergie : transition  $n \rightarrow \pi^*$ .

Ces transitions se manifestent par des pics d'absorption.



**Figure 13.** Absorption et transition électronique au sein d'une molécule organique

➤ *Remarque*

Quand l'un des électrons d'un couple est excité, le spin de cet électron peut rester apparié à celui qui est resté sur l'orbitale  $\pi$ . Cet état est dit singulet noté  $S_n$ . Le spin peut au contraire devenir parallèle à celui de l'électron resté sur l'orbitale  $\pi$ . Il s'agit alors de l'état triplet, symbolisé par  $T_n$ .

Exemple : Possibilité de transition de l'hélium qui possède deux électrons

Quand un électron passe de l'état fondamental  $S_0$  à un état excité  $S_n$  ou  $T_n$  par l'effet d'un faisceau incident, il ne reste pas dans cet état mais revient à l'état initial soit directement soit par étapes en passant par des états de moindre énergie. Le retour peut se faire de différentes façons, avec restitution d'énergie

sous forme de radiations de:

-Fluorescence pour les passages de  $S_n \longrightarrow S_0$

-Phosphorescence pour les passages  $T_n \longrightarrow S_0$

ou sous forme calorifique.

## II.7. Exercice :

### Exercice 01

Une eau polluée contient du chrome ( $M = 52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à la concentration massique d'environ 0,1 ppm. On choisit, pour son dosage, le complexe  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  avec le diphénylcarbazide ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 41\,700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Proposer une valeur du trajet optique de la cuve pour que l'absorbance soit de l'ordre de 0,40.

### Corrigé

La concentration d'une solution à 0,1 ppm est de  $0,1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  soit  $1,92 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

À partir de  $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$ , on trouve  $\ell = 4,98 \text{ cm}$ . Une cuve de 5 cm d'épaisseur est donc bien adaptée.

### Exercice 02

Les peintures et vernis extérieurs doivent être protégés de l'effet des radiations solaires pour ralentir leur dégradation (photolyse et réactions photochimiques).

Quelle doit être la concentration, en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'un additif UV ( $M$ ) pour que 90 % du rayonnement soit absorbé sur une épaisseur de 0,3 mm ?

*Données :*  $M = 500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\epsilon_{\text{max}} = 15\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ .

### Corrigé

Si 90 % du rayonnement est absorbé,  $T = 0,1$ . Donc  $A = 1$  et  $c = 2,22 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pour  $M = 500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , on trouve  $c = 1,11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## Chapitre III. Spectrophotométrie d'absorption atomique

### III.1. Principe et théorie

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :  $\Delta E = h\nu$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

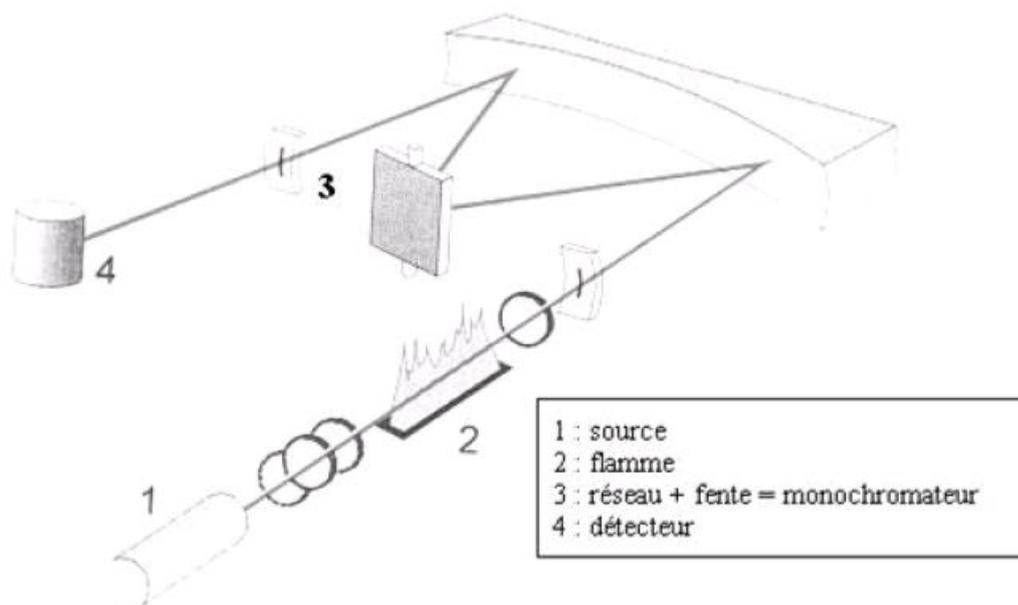


**Figure 14.** Absorption atomique et transition électronique

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter

### III.2. Instrumentation.

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse (1), d'un brûleur et un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



**Figure 15.** Composition de l'équipement de spectroscopie d'absorption atomique

#### III.2.1. La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

#### III.2.2. Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie,

elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

### **III.2.3. Le détecteur**

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

On détermine : **Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique**

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

### **III.3. Caractéristiques d'une flamme et Four d'atomisation.**

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

### **III.4. Interférences.**

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

- chimique,
- d'ionisation,

- physique,
- spectrale.

### **Interférences spectrales**

(= absorptions non spécifiques) Ces phénomènes ont leur siège dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte :

- par superposition de raies : raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une **translation** de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

### **Correction des interférences spectrales**

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance. Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster  $\log I_0/I = 0$  si on veut obtenir une mesure correcte.

### **Interférences chimiques**

Elles sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires dans la flamme. L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre : Exemple : Le  $\text{CaCl}_2$  est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  : phosphate tricalcique. Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser.

### **Correction des interférences chimiques**

Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans  $\text{CaCl}_2$ , on prendra  $\text{CaCl}_2$  pour faire la gamme d'étalonnage.

## Chapitre IV. Spectrométrie infrarouge

### IV.1. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

### IV.2. Présentation du spectre du moyen infrarouge.

Dans la région IR du spectre électromagnétique, les molécules absorbent la lumière et subissent une excitation vibrationnelle.

Le fonctionnement d'un spectrophotomètre I.R. correspond à la présentation générale faite plus haut.

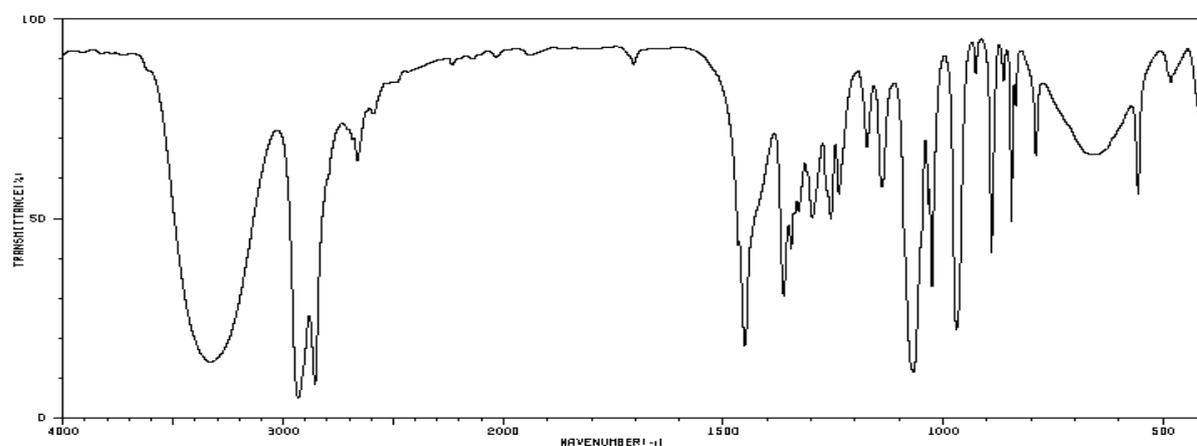


Figure. 16. Exemple d'un spectre IR cas du cyclohexanol

En général, en spectroscopie I.R. on représente la transmittance, c'est à dire l'intensité transmise, comptée de 0 à 100%, par rapport à l'intensité du faisceau incident, au lieu de l'intensité absorbée. Ainsi, sur un spectre Infra Rouge on trouve en abscisse le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et en ordonnée la transmittance T exprimée en pourcentage.

Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption, donc en I.R. les bandes d'absorption pointent vers le bas.

Un spectre IR s'étend de  $600\text{cm}^{-1}$  à  $4000\text{cm}^{-1}$ . Cela correspond à des énergies allant de 4 à  $40\text{kJmol}^{-1}$ .

#### IV.2. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge.

L'excitation vibrationnelle peut être envisagée en considérant deux atomes A et B unis par une liaison comme étant deux masses  $m_A$  et  $m_B$  reliées par un ressort de constante de raideur k.

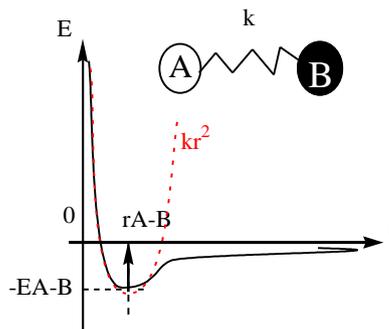


Figure 17. Absorption IR et vibration atomique

Dans cette représentation, les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence  $\nu_0$ , indépendante de l'élongation mais fonction de la constante de raideur k et de la masse réduite  $\mu$  du système.

Le seul point invariant du système est le centre de gravité, on se place alors dans le référentiel barycentrique et on considère le mobile réduit de masse  $\mu$  tel que :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (8)$$

L'application du théorème du centre d'inertie au mobile réduit donne en effet:

$$\mu \ddot{r} = -kr \quad \text{soit} \quad \mu \ddot{r} + kr = 0 \quad (9)$$

La pulsation caractéristique de l'oscillateur est donc

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{soit} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{la fréquence propre de l'oscillateur. (10)}$$

Lorsque la molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , celle-ci est absorbée si  $\nu = \nu_0$ . On dit qu'il y a résonance. Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation

$$\sigma_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Loi de Hooke} \quad (11)$$

Plus la multiplicité de la liaison est importante, plus la constante  $k$  est grande. La valeur de  $k$  (donc  $\sigma_0$ ) renseigne sur la force d'une liaison : plus  $k$  est grand, plus la liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption  $\sigma_0$  est élevé.  $K$  est la constante de force de la liaison.

### Tab 1. Exemples :

liaison	C-C	C=C	C≡C
$\ell$ (pm)	154	134	121
longueur de liaison			
$D_{A-B}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	345	615	812
Energie de dissociation			
$\sigma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	600à1500	1650	2260
Nombre d'onde d'absorption			
$K$ (N.m <sup>-1</sup> )	145 à 900	970	1800
Constante de force			

### Tab 2. Exemples :

liaison	C-O	C=O	C≡O
$\ell$ (pm)	142-143	122-123	113
$D_{A-B}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	356	743	1076
$\sigma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	1000 à 1300	1720	2143
$K$ (N.m <sup>-1</sup> )	400 à 700	1196	1856

### IV.3. Bandes de vibration-rotation du moyen infrarouge.

La situation est plus complexe car les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Les liaisons subissent non seulement des mouvements de vibration, d'élongation, mais aussi d'autres mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles des liaisons.

#### *Nombre de modes de vibration /*

Soit une molécule comportant  $n$  atomes.

Le nombre de mode de vibration de celle-ci est donné par  $3n-6$ .

Si la molécule est linéaire, le nombre de mode de vibration est donné par  $3n-5$ .

Ces modes de vibration comprennent des vibrations de valence et des vibrations de déformation.

On appelle

*-Vibration d'élongation ou de valence (stretching)* : pour lesquelles la distance interatomique croît et décroît périodiquement, tout en restant dans l'axe de la liaison.

*-Vibration de déformation angulaire (bending)* : pour lesquelles il y a une variation périodique des angles de valence.

les modes de vibration peuvent être symétriques ou asymétriques.

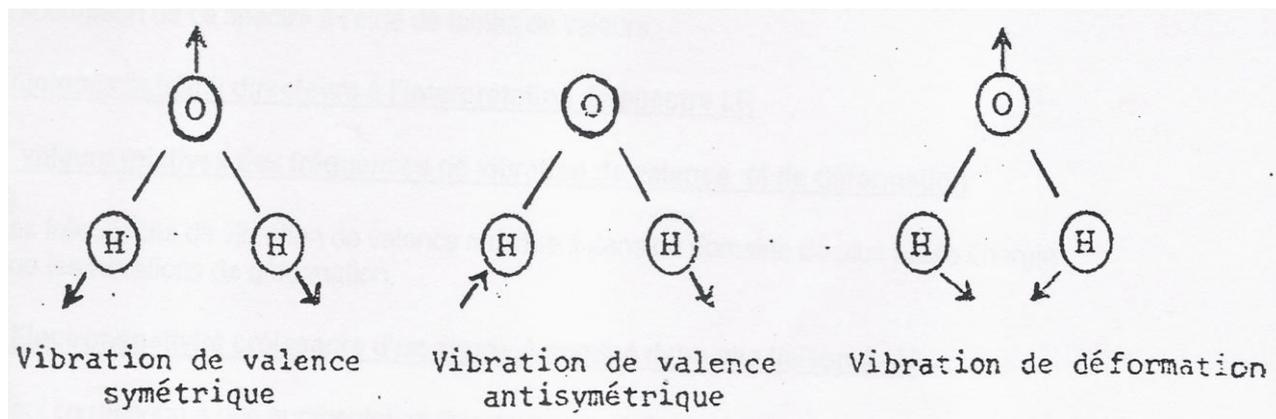
Par ailleurs à chacun d'eux correspond une fréquence de résonance  $\nu_0$ .

#### *Remarque:*

Sachant que la fréquence de vibration d'élongation de certains groupes d'atomes dépend peu du reste de la molécule, les nombres d'onde d'absorption permettent de reconnaître certaines liaisons.

#### *Exemple* : cas de la molécule d'eau

Considérons la molécule d'eau,  $n=3$  d'où 3 modes de vibration. Une vibration de valence symétrique, une vibration de valence antisymétrique, une vibration de déformation.



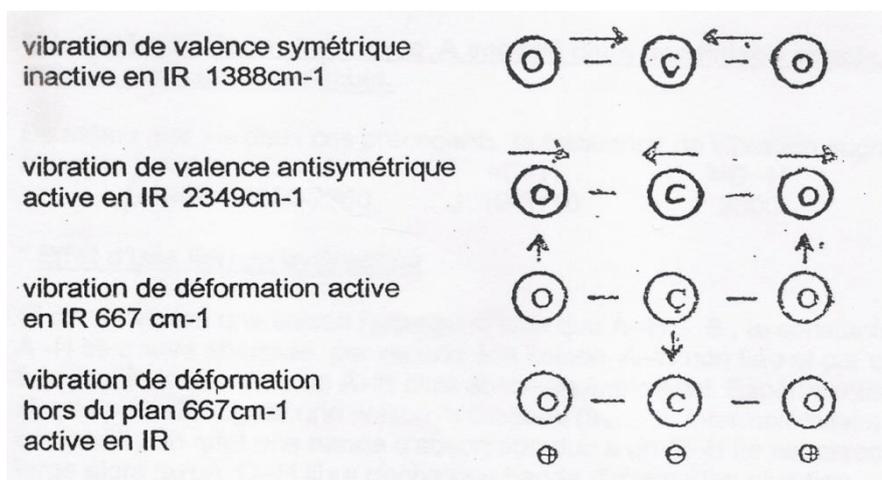
**Figure 17.** Types des vibrations moléculaires

### c-Absorption d'une radiation IR

Une radiation IR dont la fréquence est égale à celle d'un vibreur A-B d'une molécule pourra être absorbée si et seulement si la vibration de A-B provoque une variation du moment dipolaire. Le vibreur entre en résonance. Au cours du balayage du domaine de fréquence IR, seront absorbées et visibles pour l'observateur, les fréquences (actives en IR) correspondant à celles de différents vibrateurs d'une molécule induisant une variation du moment dipolaire.

**Exemple :** Cas de la molécule de dioxyde de carbone

La molécule de CO<sub>2</sub> est linéaire, n=3 donc 4 modes de vibration.



**Figure 18.** Modes de vibration dans la molécule de CO<sub>2</sub>

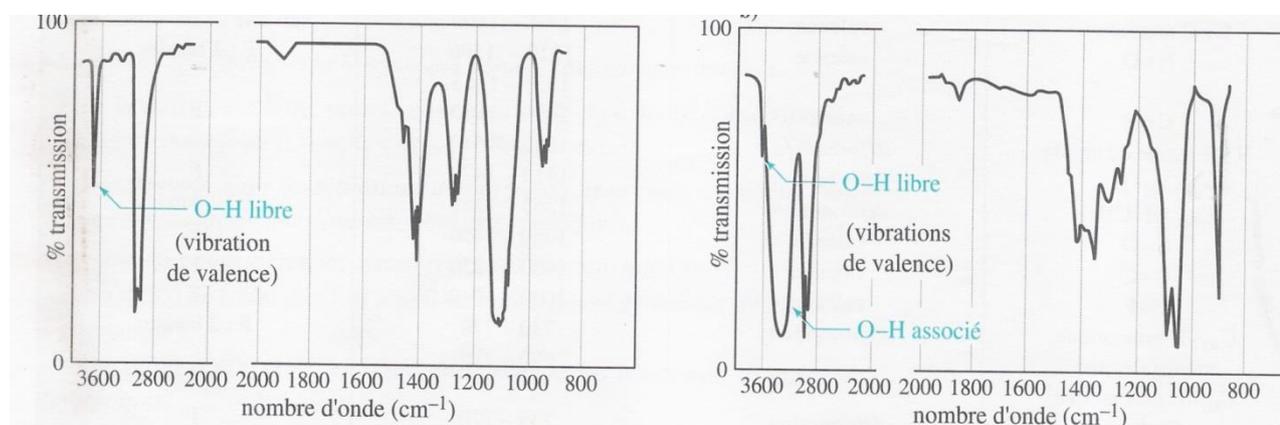
Ainsi des quatre modes de vibration, deux seulement sont visible en IR. Une vibration d'élongation et deux vibrations de déformation angulaire dégénérées.

### ***Effet d'une liaison hydrogène :***

Si on considère une liaison hydrogène telle que A-H.....B, la constante de force de la liaison A-H se trouve abaissée par rapport à la liaison A-H non liée et par conséquent la fréquence de vibration de A-H sera abaissée également. Expérimentalement, une méthode simple pour distinguer une liaison hydrogène (intra et intermoléculaire) consiste à diluer le composé ; En effet, une bande d'absorption due à un O-H lié est caractéristique parce que large alors qu'un O-H libre donne une bande d'absorption plus fine.

### ***Exemple : cas de l'éthanol***

On réalise le spectre IR de l'éthanol en phase vapeur et en solution à 10% dans le tétrachlorométhane :



**Figures 19.** Spectre de transmission IR des molécules organiques

En phase vapeur, où il n'existe pratiquement pas de liaison hydrogène, l'absorption caractéristique de la liaison O-H apparaît sous forme d'une bande fine à  $3700\text{cm}^{-1}$ .

En solution, cette bande devient à peine visible à  $3640\text{cm}^{-1}$  et on remarque l'apparition d'une bande relativement large vers  $3350\text{cm}^{-1}$ .

Il y a diminution du nombre d'onde puisque la formation de la liaison hydrogène affaiblit la liaison covalente O-H.

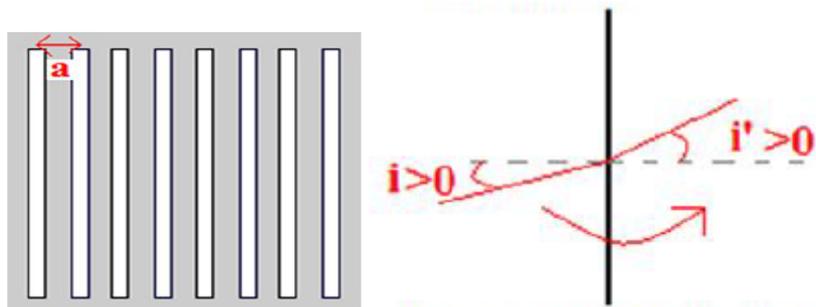
#### IV.4. Exercices :

##### Exercice 1

2. Expliquer à l'aide d'un schéma le fonctionnement d'un réseau de diffraction dans un spectrophotomètre IR.
3. Donner les modes des vibrations dans une molécule poly-atomique.

##### Corrigé :

1. fonctionnement d'un réseau de diffraction dans un spectrophotomètre IR :

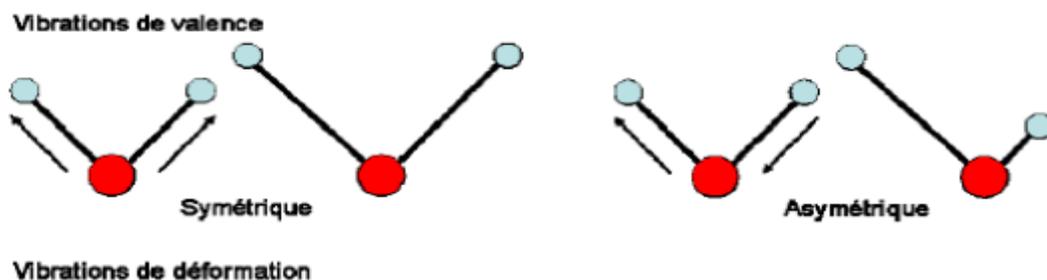


$$\text{Formule de réseau : } \sin i' - \sin i = k n \lambda$$

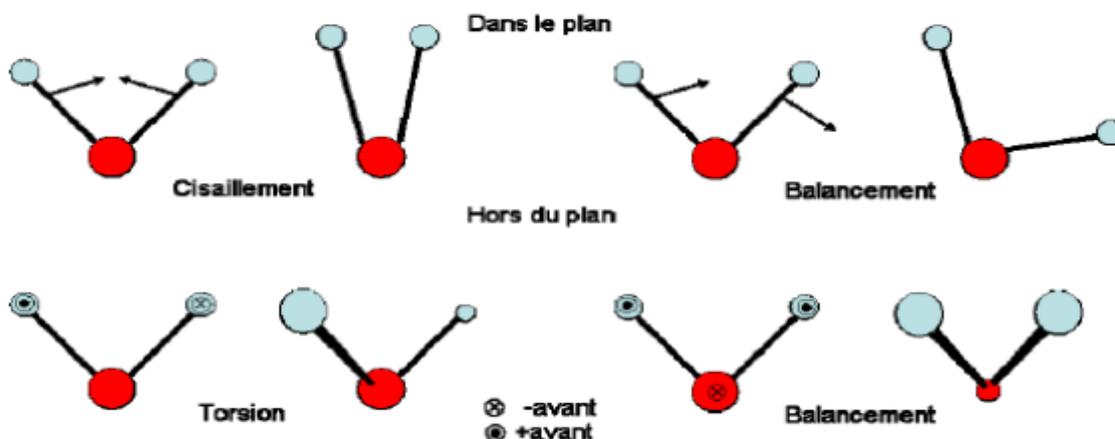
$i$  est l'angle d'incidence,  $i'$  est l'angle d'émergence,  $k$  est l'ordre de diffraction,  $n$  est le nombre de traits par mètre,  $\lambda$  est la longueur d'onde.

3. Les modes des vibrations dans une molécule poly-atomique.

- Vibration de valence : élongation symétrique  $\nu_s$
- Vibration de valence : élongation antisymétrique  $\nu_{as}$
- Vibration de valence : déformation dans le plan  $\delta$



### Vibrations de déformation



### Exercice 2.

Les nombres d'onde caractéristiques d'absorption en infrarouge du double et simple liaison carbone-oxygène ont des valeurs de 1700 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

1. Citer deux groupes fonctionnels contenant ces deux types de liaison.

On assimile ces liaisons à un oscillateur harmonique de constante de raideur  $k$  et de masse réduite  $\mu$ .

2. Exprimer  $\mu$  en fonction de  $m_O$  et  $m_C$  et calculer la valeur de la constante de force pour la vibration d'élongation de la liaison C-O et C=O. qu'en déduisez-vous ? ( $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $m_O = 16$ ,  $m_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### Corrigé :

Les nombres d'onde caractéristiques d'absorption en infrarouge du double et simple liaison carbone-oxygène ont des valeurs de 1700 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

1.

- Les acides carboxyliques et alcools contiennent la simple liaison C-O
- Les aldéhyde, acide carboxylique et cétones contiennent la simple liaison C=O

2.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ soit } k = 4\pi^2 \nu^2 \mu. \text{ Or } \nu = c\bar{\nu}; \text{ d'où :}$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \mu \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{M(C)M(O)}{M(C) + M(O)} \times \frac{1}{N_A},$$

$m_C$  et  $m_O$  étant les masses des atomes de carbone et d'oxygène.

$$\text{Application numérique : } \mu = \frac{12 \cdot 10^{-3} \times 16 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \times \frac{1}{(12 + 16) \cdot 10^{-3}} = 1,139 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

$$\bar{\nu}_{C=O} = 1\,700 \text{ cm}^{-1} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ d'où : } k_{C=O} = 1\,170 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}.$$

$$\bar{\nu}_{C-O} = 1\,300 \text{ cm}^{-1} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ d'où : } k_{C-O} = 684 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}.$$

**qu'en déduisez-vous ? :**

Plus l'indice de liaison entre les deux atomes augmente (O et C) plus la constante de force augmente, ce qui induit l'augmentation de l'énergie de liaison.

## Chapitre V. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

### V.1. Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon. Elle consiste à analyser l'interaction de noyaux en rotation dans un fort champ magnétique. En spectroscopie RMN, un champ magnétique externe stationnaire amène certains noyaux d'une molécule à absorber des radiofréquences sélectives. L'énergie absorbée induit une transition dans les spins nucléaires, qui est observée sur le spectre RMN.

### V.2. Généralités.

La première observation du phénomène de résonance magnétique nucléaire a été faite en 1945, par deux groupes de physiciens, Purcell (Harvard) et Bloch (Stanford) (prix Nobel 1952). La R.M.N. est très vite devenue une méthode spectroscopique appliquée en routine, dès 1960.

Elle est utile aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance. C'est une méthode performante permettant d'obtenir des renseignements sur la structure d'une molécule. Elle permet de préciser la formule semi-développée et la stéréochimie des molécules organiques.

Elle est aussi utilisée dans le domaine médical avec l'Imagerie par Résonance Magnétique (nommée I.R.M. ; le qualificatif « nucléaire » a disparu de l'intitulé pour ne pas effrayer les malades).

La R.M.N. est un phénomène physique fondé sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

### V.3. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau.

#### V.3.1. Les états quantiques magnétiques de spin

Pour un noyau placé dans un champ magnétique, les états de spin sont quantifiés (ils ne peuvent prendre qu'un nombre précis de valeurs). Les valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin sont :

$$m_s = -I, -I+1, \dots, I-1, I$$

Le nombre d'états stationnaires possibles est donc égal à  $2I + 1$ .

Pour un noyau tel que  $I = 0$ , il n'y a qu'un seul état stationnaire possible ; la R.M.N n'est pas applicable.

Pour les noyaux de spin  $I = 1/2$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), il y a 2 états possibles qui correspondent à  $m_s = +1/2$  et  $m_s = -1/2$  ; c'est la situation idéale pour la R.M.N.

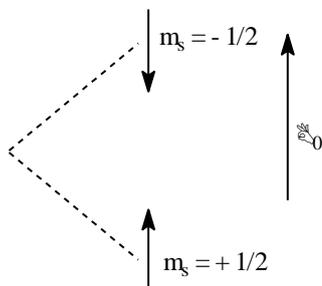
Pour les noyaux de spin  $I = 1$  ( $^2\text{H}$ ), il y a 3 états stationnaires qui correspondent à  $m_s = -1$ ,  $m_s = 0$  et  $m_s = +1/2$  ; ces noyaux sont observables en R.M.N.

### V.3.2. Niveaux quantiques

#### Cas du noyau isolé :



En absence de champ



En présence d'un champ  $B_0$

Un spin nucléaire est associé à **un moment magnétique de spin  $\mathfrak{S}$**  (magnéton de Bohr) assimilable à une aiguille aimantée microscopique.

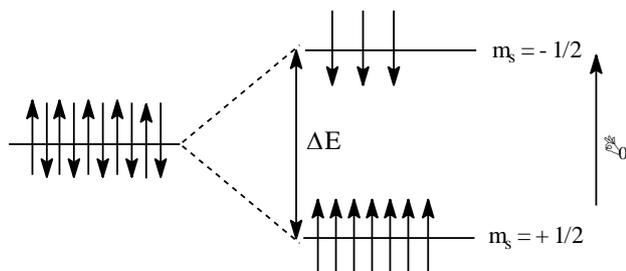
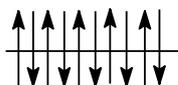
En l'absence de champ magnétique, l'orientation de cette aiguille aimantée est quelconque.

Par contre, placée dans un champ magnétique  $B_0$ , cette aiguille aimantée va s'orienter :

- soit parallèlement au champ, situation la plus stable, correspondant à  $m_s = +1/2$ .
- soit antiparallèlement, situation la moins stable, correspondant à  $m_s = -1/2$ .

Cela correspond à deux niveaux d'énergie.

#### Pour un grand nombre de noyaux :



En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques  $\mathfrak{S}$  de l'ensemble des noyaux étudiés n'ont pas d'orientation privilégiée et le niveau d'énergie correspondant est unique.

En présence d'un champ magnétique  $B_0$ , les moments magnétiques de spin  $\mathfrak{S}$  des différents noyaux vont statistiquement être distribués entre deux niveaux d'énergie, les noyaux les plus stables ( $m_s = +1/2$ ) étant les plus nombreux.

$$\Delta E = \gamma \cdot (\hbar/2\pi) \cdot B_0 \quad (12)$$

où  $\gamma$ , appelé **rapport gyromagnétique**, est une caractéristique du noyau considéré. Pour le noyau de l'atome d'hydrogène :  $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

C'est l'équation de Boltzmann qui permet d'évaluer la différence de population entre les deux niveaux d'énergie ; cette différence est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique  $B_0$  appliqué, inversement proportionnelle à la température.

Les calculs montrent qu'à température ambiante, pour les noyaux d'hydrogène, comme  $\Delta E$  est très petite ( $\Delta E = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}$  dans le cas où  $B_0 = 2,1150 \text{ T}$ ), il n'y a qu'un très petit excès de noyaux dans l'état le plus stable (0,001% environ).

#### V.4. La R.M.N. de l'hydrogène.

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre/

- Un aimant pour produire le champ magnétique statique  $H_0$
- Une source de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur)
- Une unité de balayage de fréquence dans tout le domaine des absorptions
- Une cellule contenant l'échantillon
- Un détecteur (récepteur de radiofréquence) qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule
- Un enregistreur qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence

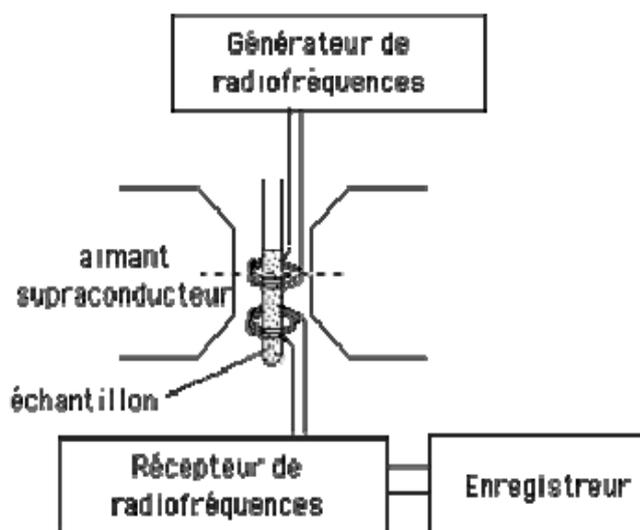


Figure 20. Equipement RMN

## V.5. Structure hyperfine. Couplage spin-spin.

### V.5.1. Déplacement chimique

Le tétraméthylsilane (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ) est utilisé comme référence car ce composé nécessite un champ  $\square$  le particulièrement intense pour pouvoir observer la résonance de ses protons ; le signal du TMS apparaîtra à l'abscisse 0 sur le spectre (les 12 H ont le même environnement électronique ; ils donnent un signal unique). C'est un composé inerte et volatil ( $T_{\text{eb}} = 27^\circ\text{C}$ ) que l'on dissout à 1 à 2 % dans la solution de l'échantillon.

On définit le déplacement chimique noté  $\delta$  par :

- cas d'un appareil à  $\nu$  constant :

Considérons la résonance de H—reste de la molécule et celle des H du TMS ; le TMS nécessite un champ  $B_{\text{TMS}}$  plus intense que le champ  $B_{\text{H}}$  nécessaire à la résonance du proton étudié.

$$\text{On a alors } \delta = \frac{B_{\text{TMS}} - B_{\text{H}}}{B_0} \times 10^6 \text{ ou } \delta = \frac{B_{\text{eTMS}} - B_{\text{eH}}}{B_0} \times 10^6 \quad (13)$$

- cas d'un appareil à champ  $B$  constant :

$$\delta = \frac{\nu_{\text{H}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (14)$$

### V.5.2..Facteurs influençant les déplacements chimiques

- *Effet de substitution : blindage- déblindage*

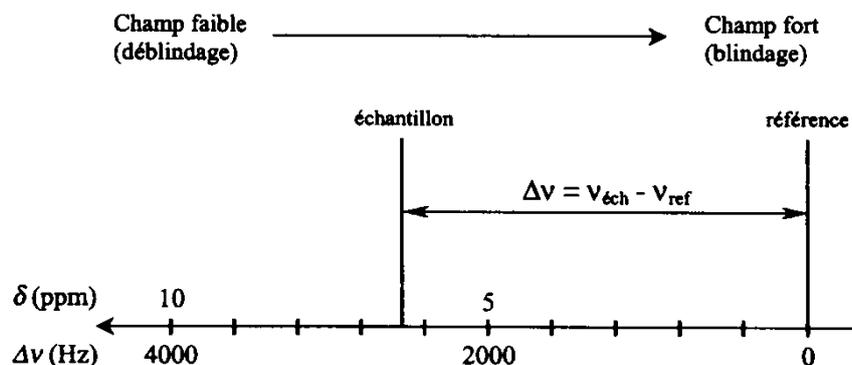
Le simple remplacement d'un hydrogène par un groupe alkyle produit un déblindage des hydrogènes restants. Les déplacements chimiques des hydrogènes des alcanes se situent à des champs relativement hauts ( $\delta = 0,8-1,7$  ppm) et ils montrent un déplacement vers les champs bas d'autant plus important que leur substitution est plus importante.

La différence  $B_{\text{TMS}}-B_{\text{H}}$  correspond à quelques millièmes de  $B_0$  ; de même  $\nu_{\text{H}}-\nu_{\text{TMS}}$  correspond à quelques millièmes de  $\nu_0$ . C'est pourquoi le déplacement chimique  $\delta$  s'exprime en parties par million p.p.m.

$\delta$  n'est pas affecté par le type d'appareil utilisé ; le choix du TMS comme référence fait que pour la plupart des composés organiques les valeurs des déplacements chimiques sont positives. Les signaux correspondants apparaissent sur une échelle des abscisses graduée en p.p.m de la droite vers la gauche par convention.

Si un signal sort au voisinage de celui du TMS, on dit qu'il sort à champ fort ou que le signal est blindé (conséquence de l'effet d'écran important).

Si le signal correspond à un déplacement chimique élevé, on dit qu'il sort à champ faible ou qu'il est déblindé (conséquence d'un effet d'écran faible).



**Figure. 21.** blindage- déblindage dans les spectres RMN

Echelles de déplacement chimique du proton pour  $B_0 = 9,4 \text{ T}$  ( $\nu_0 = 400 \text{ MHz}$ ) exprimées en Hz et en p.p.m.

Dans le cas d'un alcane par exemple les électrons de la liaison C—H constituent la part essentielle de l'effet d'écran ; cet effet d'écran est affecté par les atomes voisins.

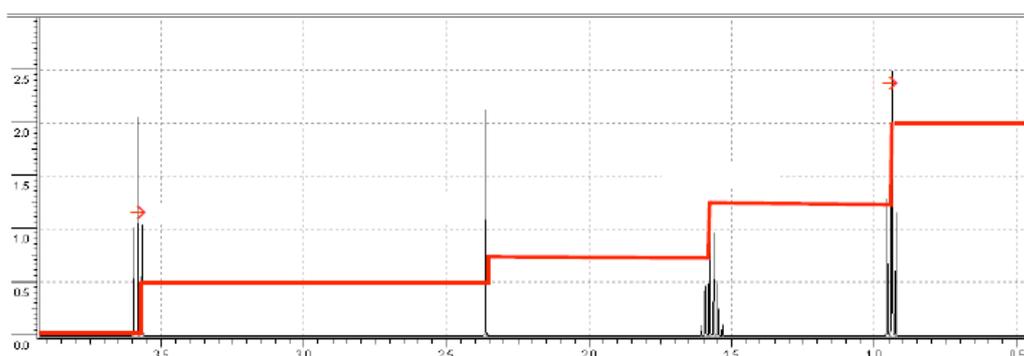
Si on substitue un atome de carbone C par un atome d'oxygène O (ayant une électronégativité plus grande que celle de C), la densité électronique au niveau de l'atome H se trouve diminuée par l'effet inductif de l'atome O et l'effet d'écran des électrons décroît ; il y a déblindage, la résonance est atteinte pour une intensité plus faible du champ émis par l'aimant.

Inversement, si on substitue un atome de carbone C par un atome de silicium Si (moins électronégatif que C), la densité électronique au voisinage de H augmente ; il en résulte un renforcement de l'effet d'écran et il faut augmenter l'intensité du champ émis par l'aimant pour obtenir la résonance.

### Exercice :

Le spectre RMN-H de la molécule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  est présenté sur la figure ci-dessous

1. Citer la famille chimique au quelle appartient le composé étudié en donnant sa formule topologique.
2. Rappeler la règle de multiplicité des  $(n+1)$  pics (spectroscopie RMN).
3. Identifier sur cette dernière, à l'aide d'indices a, b, c et d, les familles de protons équivalents (isochrones).
4. Attribuer à chaque famille un signal du spectre RMN du  $^1\text{H}$  et les résumé sur un tableau.



### Corrigé :

1. La famille chimique au quelle appartient le composé étudié en donnant sa formule topologique :

*La molécule étudiée contient u groupe hydroxyle, elle appartient à la famille des Alcools*

*Formule topologique*

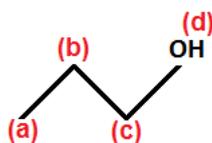


2. La règle de multiplicité des  $(n+1)$  pics (spectroscopie RMN) :

Les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages spin-spin. Le couplage ne peut avoir lieu qu'entre protons magnétiquement différents.

Le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet, avec 2 protons par un triplet etc.... Lorsqu'un hydrogène possède  $n$  hydrogènes voisins équivalents entre eux, son signal apparaît sous la forme d'un multiplet à  $(n+1)$  pics :

### 3. Les familles de protons équivalents (isochrones) :



### 4.

- triplet à  $\delta = 0.95$  ppm correspond à un voisinage de **2** protons donc il est attribué au groupe **(a)**.
- sextuplet à  $\delta = 1.6$  ppm correspond à un voisinage de **5** protons donc il est attribué au groupe **(b)**.
- singulet à  $\delta = 2.3$  ppm correspond à un voisinage **0** protons donc il est attribué au groupe **(d)**
- triplet à  $\delta = 3.6$  ppm correspond à un voisinage de **2** protons donc il est attribué au groupe **(c)**  
(comme il est au voisinage 'un O il devra posséder le max de  $\delta$ )

$\delta(\text{ppm})$	multiplicité	N de voisins	Intégration	Groupe de protons équivalent
0.95	3	2	3	CH <sub>3</sub> -
1.6	6	5	2	-CH <sub>2</sub> -
2.3	1	0	1	-OH
3.6	3	2	2	-CH <sub>2</sub> -

## Chapitre VI. Spectromètre de masse

### VI.1. Introduction

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet la détection et l'identification de molécules d'intérêt par mesure de leur masse. Très puissante et très sensible elle permet l'analyse qualitative et quantitative des composés organiques solides, liquides ou gazeux. Ses domaines d'application sont très nombreux : métabolomique, protéomique ou encore dans l'étude de pollution de l'environnement et de dopage.

Pour l'identification qui se fait grâce au spectre de masse obtenu. Celui-ci peut être caractéristique d'une molécule et grâce à des banques de spectres, il est possible d'identifier la molécule. Il est également possible de déterminer une formule brute grâce à la masse monoisotopique obtenue par l'analyseur.

### VI.2. Principe de la méthode

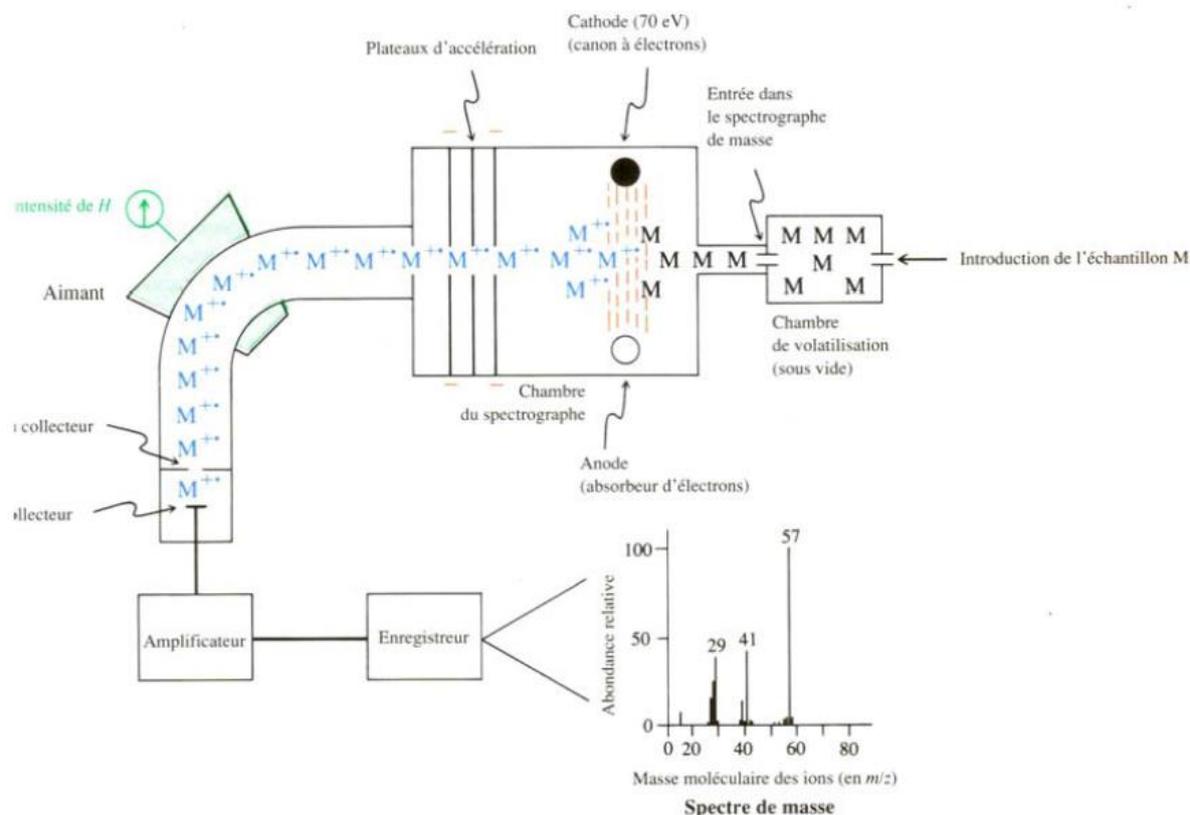
Le spectromètre de masse transforme les molécules en ions et les trie selon le rapport de la masse sur la charge ( $m/z$ ). De plus, il évalue la quantité relative de chacun des ions présents. Un petit échantillon de la substance est introduit dans une chambre à vide où il est vaporisé et bombardé avec des électrons hautement énergétiques. Ce bombardement d'électrons peut arracher un électron d'une molécule  $M$  et produire un cation radicalaire appelé ion moléculaire  $M^+$  (parfois désigné comme ion parent).



En spectrométrie de masse, l'ion moléculaire ou ion parent est un cation radicalaire ayant la même masse que la molécule neutre, mais avec un électron en moins.



Le faisceau formé par ces ions parents passe entre les pôles d'un aimant puissant qui le fait dévier (voir la figure 22). L'amplitude de cette déviation est liée à la masse de l'ion. Comme  $M^+$  possède une masse presque identique à celle de la molécule  $M$  (la masse de l'électron arraché étant négligeable par rapport à celle de la molécule), on peut utiliser un spectromètre de masse pour déterminer la masse moléculaire.



**Figure 22.** Représentation schématique d'un spectre de masse

Il arrive souvent que les spectres de masse présentent un signal d'une ou de deux unités de masse de plus que celle de l'ion moléculaire. Comment cela est-il possible ? Souvenons-nous que l'abondance naturelle de l'isotope  $^{13}\text{C}$  (une unité de masse plus élevée que le  $^{12}\text{C}$ ) est d'environ 1,1 %. La présence d'isotopes donne naissance à un signal  $(M + 1)^+$  des composés carbonés. L'intensité de ce signal par rapport au signal de  $M^+$  est environ 1,1 % fois le nombre d'atomes de carbone présents dans le composé (parce que la probabilité de trouver un atome de  $^{13}\text{C}$  dans un composé est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone présents).

### V.3. Méthodes d'ionisation:

Divers procédés technologiques sont employés pour l'ionisation des composés chimiques dans le spectromètre de masse :

a) **Impact électronique** : des électrons, accélérés par un champ électrique (70 V en général), bombardent l'échantillon, dans une enceinte maintenue sous un vide poussé ( $10^{-2} \text{ Pa} = 10^{-7} \text{ atm}$ ) par pompage continu.

Ce système, applicable aux gaz et aux liquides volatils, est le plus couramment utilisé. Toutefois, à 70 eV, l'ion moléculaire n'est pas toujours observable.

**b) Ionisation par photons**

**c) Ionisation par bombardement d'ions ou de particules neutres:** s'applique bien aux échantillons solides.

**d) Ionisation par décharge:** pour échantillons solides

**e) Thermoionisation**

**f) Ionisation par champ**

**g) Ionisation chimique :** Les ions primaires sont fournis par un gaz réactif (NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, isobutane, etc...) soumis à l'impact électronique. Ces ions :

- transfèrent leur proton à la molécule
- ou s'additionnent à elle.

#### **VI.4. Déviation des ions-spectre de Bainbridge**

##### **VI.4.1. Champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des ions:**

$$F = q.v B = e.v.B = m.v^2/r$$

$$e.B = m.v/r \quad (16)$$

Si B est constant, la force F est constante et constamment perpendiculaire à la trajectoire, provoquant un mouvement circulaire uniforme de l'ion.

Si les ions ont été accélérés par un champ V:

$$e.V = m.v^2/2 \quad \text{d'où} \quad v = (2e.V/m)^{1/2} \quad (17)$$

de (1) et (2) on tire:  $e.B = m^{1/2} \cdot (2e.v)^{1/2} / r$

$$(m/e)^{1/2} = B.r/(2V)^{1/2} \quad \text{d'où} \quad m/e = B^2.r^2/2V \quad (18)$$

Si B et V sont constants, le rayon des trajectoires circulaires sera proportionnel à  $(m/e)^{1/2}$ . En fait, on travaille souvent en balayage, pour focaliser les ions sur un détecteur unique, en faisant varier B ou V. On a donc

$$r = (1/B) \cdot (2V)^{1/2} \cdot (m/e)^{1/2} \quad (19)$$

#### V.4.2. Dispersion selon les masses

La déviation par **Champ électrique** est assurée par un condensateur courbé, fournissant un champ d'intensité constante E, toujours perpendiculaire à la trajectoire :  $F = e.E$ , induisant également un mouvement circulaire uniforme, la force radiale étant constante.

$$m.v^2/r = e.E \quad (19),$$

$$\text{or } v = (2e.V/m)^{1/2}, \text{ d'où } r = 2V/E$$

$$r = (2/e.E)(m.v^2/2) \quad (20)$$

#### V.4.3. Dispersion selon les énergies cinétiques

a) **Temps de vol**: pas de dispersion du faisceau, mais mesure des temps de parcours d'un tube, de longueur L, par les ions, accélérés par un potentiel V dans la source:

$$e.V = m.v^2/2 \text{ et } t = L/v \quad (21)$$

$$v = (2eV/m)^{1/2} \text{ d'où } t = (m/e)^{1/2}.L/(2V)^{1/2} \quad (22)$$

$$m/e = 2V.t^2/L^2 \quad (23)$$

Si V est constant, on peut relier t et m/e.

b) **Quadrupole**: son principe et sa technologie, plus complexes, ne seront pas exposés ici. Connaît actuellement un grand développement.

c) **Double focalisation, électrique + magnétique**, permet d'atteindre une grande résolution (1/60 000).

d) **Résonance cyclotronique**: champ magnétique uniforme + champ électrique alternatif, de fréquence  $\omega$ , induisant une trajectoire cycloïde, dont les paramètres dépendent de la masse de l'ion selon:

$$m/e = B/2\pi\nu \quad (24)$$

### VI.5. Performance du spectromètre de masse

Le spectre de masse affiche chaque ion présent à un moment spécifique de l'expérience, que cette durée représente l'ablation à long terme d'un échantillon solide dans la source ou le passage d'un pic transitoire de GC ou de LC. Plusieurs concepteurs proposent des

logiciels de spectrométrie. Ils sont souvent adaptés à des pratiques spécifiques, comme l'identification de métabolites. Ils peuvent faire gagner beaucoup de temps, car ils réduisent d'énormes volumes de données tout en mettant en évidence des phénomènes pouvant passer inaperçus dans les données brutes. Un logiciel peut nous aider à réduire l'incertitude en utilisant les principes de chimie fondamentale : règles de valence des électrons pour les composés azotés, spectres caractéristiques des halogénures, calculs de liaisons doubles et de cycles, etc. Il nous permet ainsi de tirer des conclusions que nous estimons sans ambiguïté.

Une petite molécule simple comme le dioxyde de carbone, composée de trois atomes seulement, produit un spectre de masse très simple. Dans le cas du CO, l'ion moléculaire est également l'ion le plus intense ou le plus abondant (appelé pic de base). Dans ce spectre, les ions fragments créés par l'excès d'énergie interne d'ionisation sont CO ( $m/z=28$ ) et O ( $m/z=16$ ). Dans certains cas, le pic le plus abondant du spectre n'est pas l'ion moléculaire. Par exemple, comme le clivage d'une liaison carbone-carbone dans le propane (44 Da) donne des fragments méthyle et éthyle, le plus grand cation éthyle ( $m/z=29$ ) est le plus abondant. Les ions dérivés de ces interactions bien caractérisées sont des éléments d'identification particulièrement importants lorsque l'on analyse les spectres de ces hydrocarbures.

Exemple :

d'après les banques de données **références**, les masses atomiques exactes des isotopes suivants sont:

$$^{12}\text{C} = 12,0000 \quad ^1\text{H} = 1,0078 \quad ^{14}\text{N} = 14,0031 \quad ^{16}\text{O} = 15,9949$$

Soit un fragment de masse 59,0370. Quelle est sa formule?

Fragments de masse nominale 59:  $\text{CHNO}_2 = 59,0007$   $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2 = 59,0608$

$$\text{CH}_3\text{N}_2\text{O} = 59,0245 \quad \text{C}_3\text{H}_7\text{O} = 59,0495$$

$$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 59,0132 \quad \text{C}_3\text{H}_9\text{N} = 59,0733$$

$$\mathbf{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO} = 59,0370}$$

La masse exacte 59,0370 correspond à l'ion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ .

## VI.6. Analyseur du Spectromètre de Masse

Deux principes sont employés dans la détection pour le spectromètre de masse:

a) *Photographique*, qualitative

b) *Electrique* (quantitative): Avant de pénétrer dans le détecteur proprement dit (amplificateur du courant ionique) le courant ionique traverse une fente de définition, qui diminue sa dispersion, puis une fente de suppression, placée à un potentiel légèrement positif, qui permet d'éliminer les ions métastables, si nécessaire.

Après détection et amplification, le signal est enregistré.

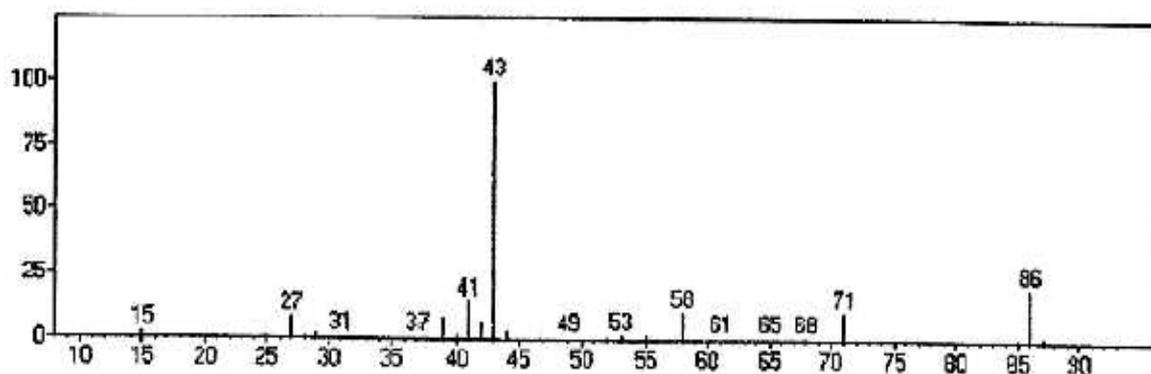
A la fin du procédé de déviation l'étape final consiste à l'acquisition, traitement des données selon les étapes suivantes

- Elimination du bruit de fond
- Quantification du signal (position, intensité)
- Mémorisation du signal.
- Aide à l'exploitation du spectre (éventuellement):
  - comparaison avec les spectres déjà mémorisés
  - utilisation d'un système expert

## VI.7. Exercice d'application :

### Étude d'un spectre de masse

On donne le spectre de masse de la pentan-2-one, de formule brute  $C_5H_{10}O$  :



1.1. Vérifier, par un calcul, la valeur numérique de l'abscisse du pic moléculaire du spectre de masse de la pentan-2-one.

1.2. Le pic d'abscisse 71 correspond à un fragment représenté par  $C_4H_7O$ .

À quelle abscisse apparaît le fragment complémentaire à celui-ci ?

1.3. On admet pour simplifier qu'une coupure se fait principalement entre deux atomes de carbone de la molécule.

1.3.1. Écrire la formule semi-développée de la pentan-2-one.

1.3.2. Désigner par une flèche sur la formule semi-développée de la molécule de pentan-2-one la liaison qui s'est coupée pour produire les fragments les plus abondants. Justifier.

### Corrigé

1.1. D'après le document 1, l'abscisse du pic moléculaire situé le plus à droite sur le spectre de masse est égale à la masse molaire de la molécule de pentan-2-one soit  $86 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Calculons la masse molaire moléculaire de la pentan-2-one :

$$\begin{aligned} M(C_5H_{10}O) &= 5.M(C) + 10.M(H) + M(O) \\ &= 5 \times 12 + 10 \times 1,0 + 16 \end{aligned}$$

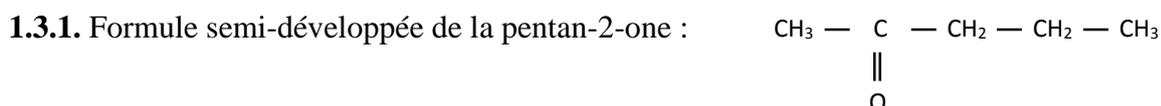
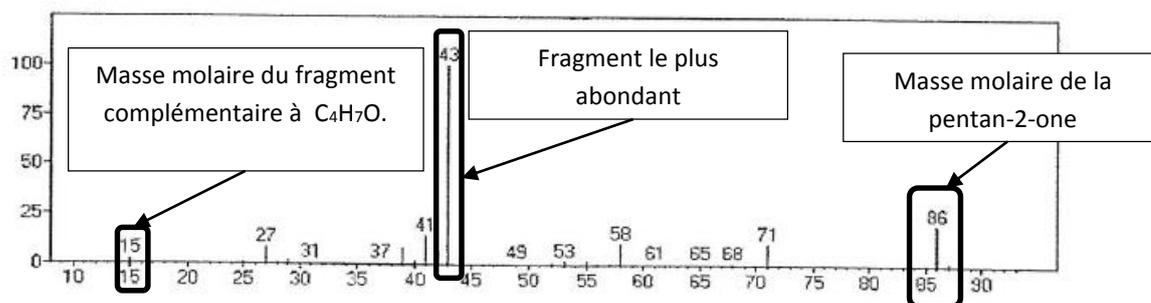
$$M(C_5H_{10}O) = 86 \text{ g.mol}^{-1}.$$

On retrouve bien la valeur indiquée sur le spectre de masse.

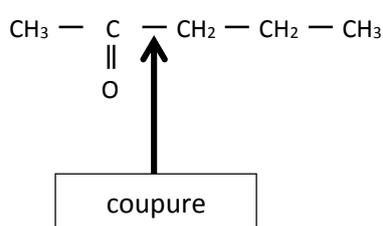
1.2. On a :  $M(C_5H_{10}O) = M(C_4H_7O) + M(\text{fragment complémentaire})$

Soit  $M(\text{fragment complémentaire}) = M(C_5H_{10}O) - M(C_4H_7O)$   
 $= 86 - 71 = 15 \text{ g.mol}^{-1}$ .

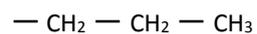
L'abscisse du fragment complémentaire est donc égale à  $15 \text{ g.mol}^{-1}$ .



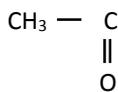
1.3.2. Le fragment le plus abondant est celui dont le pic a l'ordonnée la plus élevée ; il s'agit du pic d'abscisse  $43 \text{ g.mol}^{-1}$ .



Cette masse molaire correspond à celle de la chaîne carbonée:



ainsi que celle du groupe d'atomes :



En effet  $M(\text{C}_3\text{H}_7) = 3 \times 12 + 7 \times 1,0 = 43 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Et  $M(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) = 2 \times 12 + 3 \times 1,0 + 16 = 43 \text{ g.mol}^{-1}$ .

La liaison a été coupée au niveau de la flèche indiquée sur la formule semi-développée ci-dessus.

## Références

- [1] ANALYSE CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION. VOL P1, P2, P3, P4, ISTR, Techniques de l'ingénieur, Analyse et Caractérisation  
0245.9639
- [2] ANALYTICAL CHEMISTRY  
R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, 1998, Wiley-VCH  
3-527-28610-1
- [3] CAPILLARY ELECTROPHORESIS  
Dale R. Baker, 1995, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons  
Isbn 0-471-11763-3.
- [4] CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE ET SUPERCRITIQUE  
R. Rosset, M. Caude et A. Jardy, 1991, Masson  
2.225.82308.1
- [5] FUNDAMENTAL OF MODERN UV-VISIBLE SPECTROSCOPY A. Primer, 1996,  
Hewlett-Packard® Company 12-5965-5123E
- [6] Vollhardt, KPC et Shore, NE. Traité de chimie organique 3e éd., DeBoeck Université