

**TECHNIQUES
SPECTROSCOPIQUES
D'ANALYSE**

INTRODUCTION GENERALE A LA SPECTROSCOPIE

- La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques.
- Si la matière absorbe de l'énergie, il s'agit de spectroscopie d'absorption.

Principaux Types de spectroscopie

Pour les atomes :

- Spectroscopie d'absorption atomique (aussi appelée spectres atomiques ou spectres de raies); elle implique une excitation électronique.

Pour les molécules :

- Spectroscopie micro-ondes : excitation rotationnelle.
- Spectroscopie infrarouge et Raman : excitation vibrationnelle et rotationnelle.
- Spectroscopie ultraviolette et visible : excitation électronique accompagnée de modifications vibrationnelles et rotationnelles.
- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire : excitation de noyaux atomiques magnétiques dans un champ magnétique, induite par une radiation rf.
- Spectrométrie de masse : bombardement des molécules par des électrons d'énergie moyenne et détermination de la distribution et de la masse des fragments chargés résultants ; ces transformations ne sont pas réversibles.

Onde électromagnétique

Une onde électromagnétique est un champ magnétique et un champ électrique.

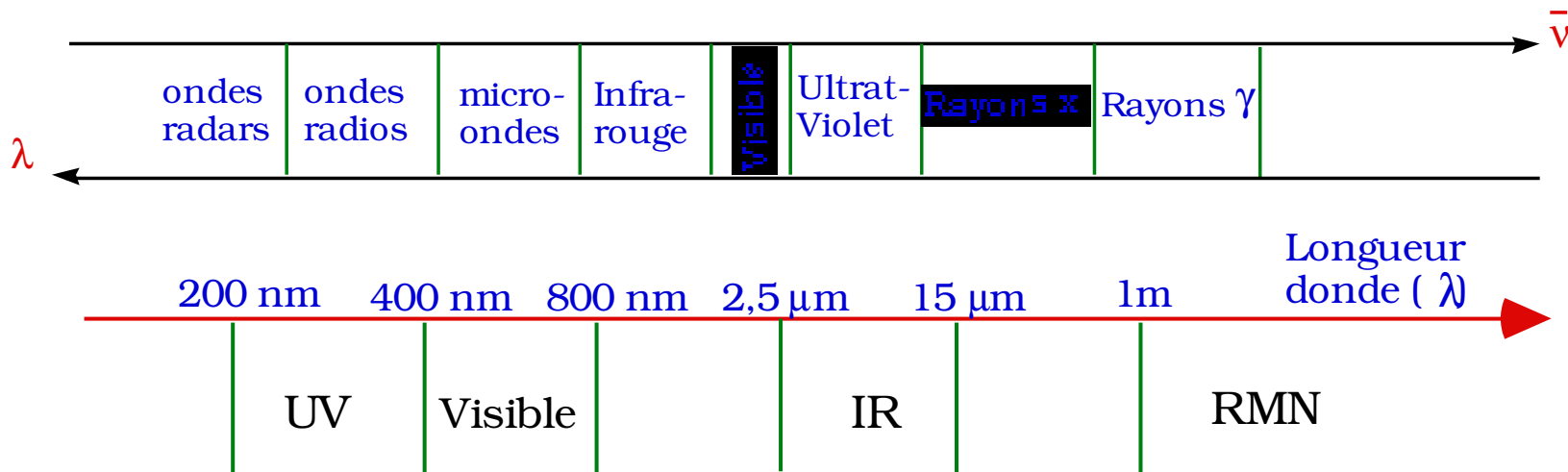
- Longueur d'onde (λ) = longueur d'une onde
- Nombre d'onde (\mathfrak{S}) = nombre d'ondes par unité de longueur
- Fréquence (ν) = nombre de vibrations par unité de temps
- Ces paramètres sont liés entre eux par les relations : $\nu = c/\lambda$ & $\mathfrak{S} = 1/\lambda$
- λ : Longueur d'onde, en m, cm,...nm.
- \mathfrak{S} : Fréquence spatiale, en s^{-1} . $= 1/\lambda$, nombre d'onde en cm^{-1} si λ est en cm.

Dans le vide, la vitesse est $c = \nu \cdot \lambda$ ($c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

- Dans un milieu quelconque, la vitesse est v . avec $c/v = n$. (n : indice de réfraction du milieu).
- Les unités de longueur d'onde sont par ailleurs les suivantes :
- L'Angström (\AA) = $10^{-10}m = 10^{-8}cm$
- Le micromètre (mm) ou micron (μ) = $10^{-6}m$
- Le nano-mètre (nm) = $10^{-3}\mu\text{m} = 10^{-9}m$
-
- La fréquence s'exprime en vibrations par seconde ou en cycles par seconde (c/s), l'unité correspondante étant connue sous le nom de Hertz (Hz); de même on emploie souvent, le mégacycle par seconde ou mégahertz avec $MC/s = MHz = 10^6 \text{ c/s}$. dans le domaine des microondes, par exemple, où la longueur d'onde est de l'ordre du centimètre, on a :
- $= 1cm^{-1}$ et $n = 3 \times 10^{10} \text{ c/s} = 30\,000 \text{ Mc/s}$.

Domaine spectral des ondes électromagnétiques

- s'étale du domaine des ondes radars au domaine des ondes cosmiques.
- Le graphique suivant indique les longueurs d'ondes de ces radiations électromagnétiques



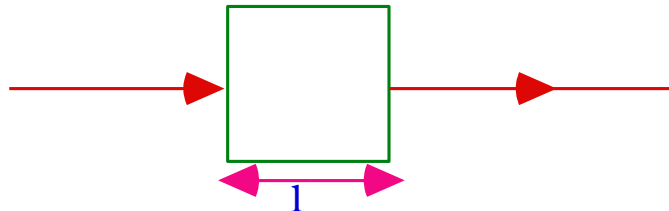
CARACTERISTIQUES D'UN SPECTRE D'ABSORPTION

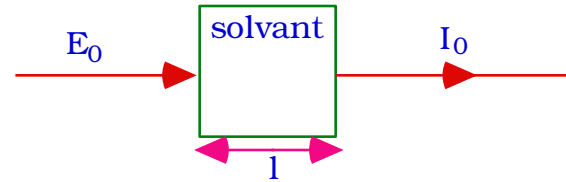
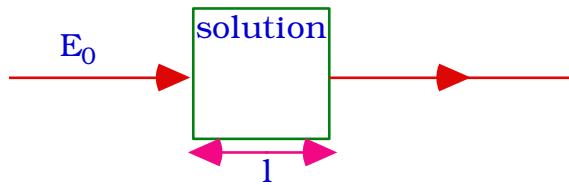
- Soit un échantillon contenu dans une cellule d'épaisseur l , les faces de cette cellule sont parallèles, l'échantillon est caractérisé par une concentration C .
- Si on envoi sur cette cellule un rayonnement monochromatique, on peut écrire la relation suivante : $I/E_0 = \exp(-kcl)$: C'est la loi de Beer – Lambert
- l exprimé en cm, C en mole/l, k : coefficient d'absorption molaire en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ en pratique, on utilise un autre coefficient qui s'appelle coefficient d'extinction molaire, ce coefficient est noté ϵ . $\epsilon = k/2,3 = 1/c \mid \text{Log}_{10}(E_0/I)$

Remarque : La loi de Beer - Lambert est utilisée pour des faibles concentrations.

* Transmission : T

- La transmission d'un échantillon ou d'un objet noté T est le rapport de l'intensité transmise à celle incidente. $T = I/E_0$





* **Transmittance : τ**

- La transmittance d'une substance caractérise le pouvoir de transmission de la substance seule. Dans le cas d'une substance en solution on considère : La transmittance est : $\tau = I/I_0 = T/T_0$

* **Absorbance : A**

- Par définition $A = \text{Log}_{10} 1/\tau = \text{Log}_{10} I_0/I = \text{Log}_{10} T_0/T$

* **Densité optique : D_0**

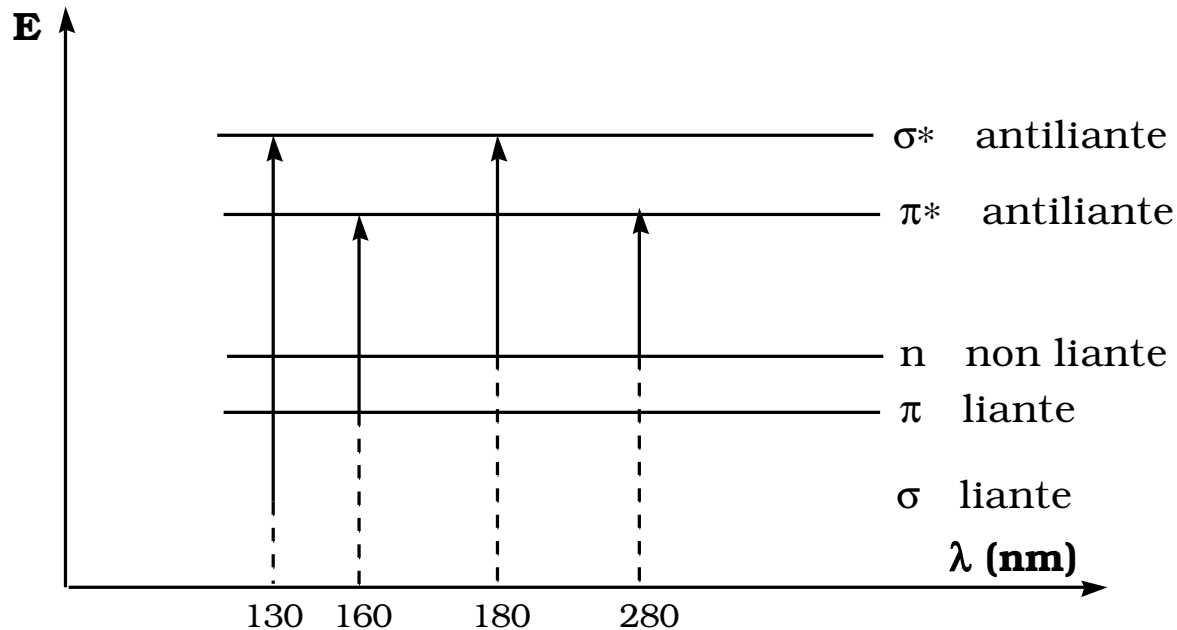
- Par définition $D_0 = \text{Log}_{10} 1/T = \text{Log}_{10} E_0/I = e c l$

* **Bande d'absorption :**

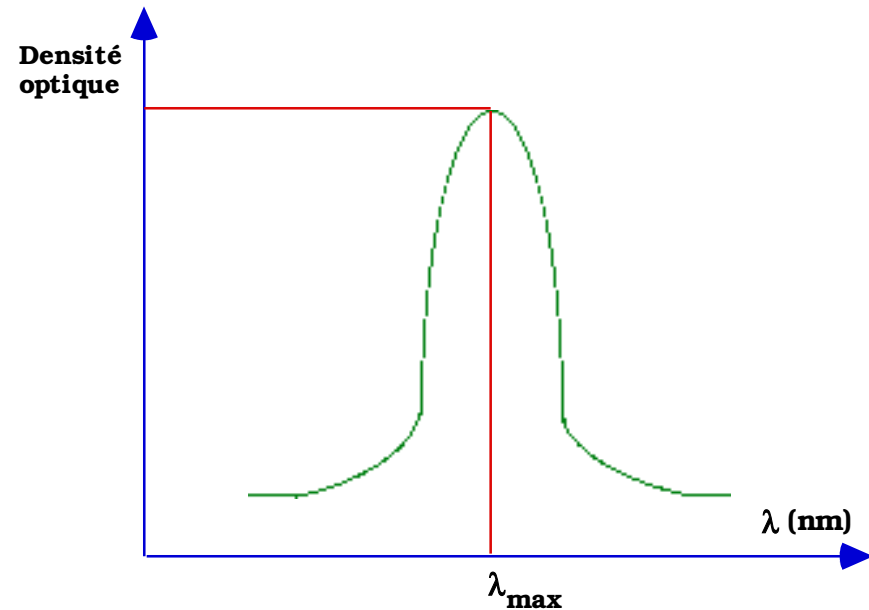
- Une bande d'absorption est caractérisée par la fréquence de son maximum, le coefficient d'extinction molaire au maximum ϵ_{max} , la largeur à demi intensité et en dernier lieu on peut caractériser une bande par sa surface s .

SPECTROSCOPIE UV - VISIBLE

- Le rayonnement ultraviolet se situe entre $200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$. La longueur d'onde étant très petite, l'énergie transportée est très grande (de 300 à 600 KJ).
- On observe donc une excitation électronique, ce qui entraîne le saut d'un électron d'une orbitale liante σ ou π ou non liante n sur une orbitale antiliante (état excité) σ^* ou π^* .



- La conjugaison dans une molécule entraîne une augmentation de la longueur d'onde de la transition électronique.
- La loi de Beer - Lambert s'applique aussi dans la spectroscopie ultraviolette.
- L'allure d'un spectre ultraviolet montre une bande d'absorption. λ_{\max} est la longueur d'onde du maximum d'absorption.
- Le terme ϵ appelé coefficient d'extinction molaire est un facteur de probabilité d'une transition. Si $\epsilon = 10^2$ environ, la transition électronique est peu probable; par contre, quand ϵ est de l'ordre 10^4 , la transition est très probable.



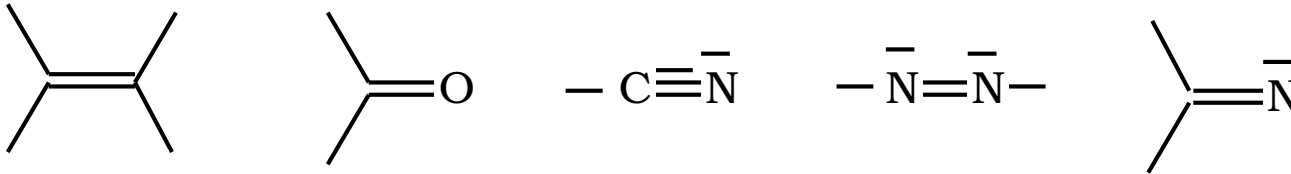
ANALYSE DES SPECTRES

Les molécules insaturées peuvent être excitées facilement par conséquent ils absorbent dans le domaine UV-Visible.

1°) Les fonctions excitables :

a) Les groupements chromophores : On appelle chromophore toute molécule comportant un groupement fonctionnel insaturé, donnant en UV des transitions : $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$

- Les molécules intéressantes en spectroscopie UV-Visible sont des molécules qui possèdent des groupements chromophores. Ces derniers sont les groupements insaturés:



b) Les groupements auxochromes : Les groupements chromophores peuvent porter des groupes tels que -OH, -X, -NH₂, SH, -OR, Ces groupements sont dits auxochromes



2) Déplacement de λ_{\max}

- a) Les auxochromes peuvent avoir des effets sur λ_{\max}
- déplacement de λ_{\max} vers les hautes longueur d'onde : c'est l'effet bathochrome.
 - déplacement de λ_{\max} vers les faibles longueur d'onde : c'est l'effet hypsochrome
- b) Effets hypérchromes et hypochromes : Ces effets concernent ϵ_{\max}
- L'augmentation de ϵ_{\max} c'est l'effet hypérchrome
 - La diminution de ϵ_{\max} c'est l'effet hypochrome
- 3) Les effets de conjugaison : La conjugaison se traduit par deux effets :
- un effet bathochrome et un effet hyperchrome.
 - plus la conjugaison augmente plus les effets sont accentués.
- 4) Influence du solvant : le passage d'un solvant polaire à un solvant non polaire perturbe les transitions , l'effet est hypsochrome.

Choix du solvant

Le choix de solvant en U.V est très important il doit être porté sur celui qui n'absorbe pas dans la même région que la molécule étudiée : Pas de système conjugué pour le solvant.

Exemples

- **Chloroforme : $\lambda_{\min} = 190$ nm**
- **Ethanol : $\lambda_{\min} = 205$ nm**
- **Méthanol : $\lambda_{\min} = 205$ nm**
- **n-Hexane : $\lambda_{\min} = 201$ nm**
- **Eau : $\lambda_{\min} = 190$ nm**

L'eau, Ethanol et le n-Hexane sont les plus utilisés.

APPLICATIONS

Les applications de la spectroscopie UV et Visible sont nombreuses aussi bien dans le domaine de l'analyse qualitative que quantitative.

- **Analyse qualitative :**

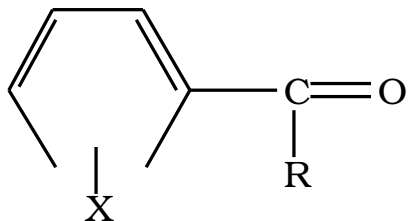
- * Contrôle de pureté : la spectroscopie UV et Visible peut être d'une grande utilité dans le contrôle de pureté d'une substance.
 - Si le composé est transparent, et si l'impureté à recherché absorbe, l'extinction molaire décroît en fonction de l'augmentation de la pureté. Le composé pur doit être transparent.
 - Si le composé n'est pas transparent, et si l'impureté à rechercher n'absorbe pas ou peu, il suffit de déterminer le coefficient d'extinction molaire. Ce dernier augmente au cours de la purification et il est maximum pour le composé pur.

Stratégie d'analyse d'une solution connaissant le composé principal

- **Préparation d'une solution étalon contenant le composé principal à une concentration connue**
- **Enregistrement du spectre de la solution étalon** (le maximum d'absorbance de ce spectre ne devant dépasser 1,3 unité d'absorbance, il pourra être nécessaire d'ajuster la concentration de la solution étalon)
Détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption
- **Enregistrement du spectre de la solution à analyser** (l'absorbance de ce spectre ne devant dépasser 1,3 unité d'absorbance, il pourra être nécessaire d'ajuster la concentration de la solution à analyser)
Vérification de la position du maximum d'absorption
Estimation de la concentration de la solution à analyser
- **Vérification de l'absence d'un composé interférant**
En l'absence de composé interférant, l'absorbance de la solution étalon doit être proportionnelle à l'absorbance de la solution à analyser, ceci à toute les longueurs d'onde (à vérifier sur plusieurs longueurs d'onde).
Si le composé interférant est connu, tracer son spectre et estimer les valeurs du coefficient d'absorption aux différentes longueurs d'onde. On choisira une longueur d'onde de travail pour laquelle la contribution du composé interférant est négligeable (l'absorbance est reliée à la fois à concentration et au coefficient d'absorption de ce composé).
Si le composé (ou les composés) interférant est inconnu, une méthode de séparation devra être envisagée.
- **Construction de la gamme d'étalonnage pour la longueur d'onde choisie**
Préparation des solutions
Mesure de l'absorbance
Calcul des paramètres de la droite de régression
- **Détermination de la concentration dans la solution inconnue**
Mesure de l'absorbance
Calcul de la concentration et de l'erreur sur la concentration

EVALUATION DE LA POSITION DU MAXIMUM D'ABSORPTION

REGLES DE SCOTT RELATIVES A L'ABSORPTION (DANS EtOH) DES AROMATIQUES SUBSTITUES



R = alkyle ou reste de cycle 246 nm
 R = OH ou O-alkyle 230 nm
 R = H 250 nm

Ajouter par substituant X	Ortho	Méta	Para
alkyle ou reste de cycle	3	3	10
OH ou O-alkyle	7	7	25
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	15	15	58
NHAc	20	20	45
N(alk) ₂	20	20	85

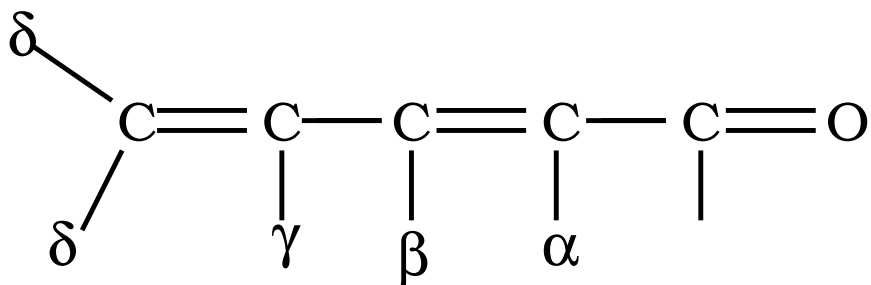
- REGLES DE WOOD WARD ET FIESER RELATIVES A L'ABSORPTION (DANS ETOH) DES DIENES ET ENONES

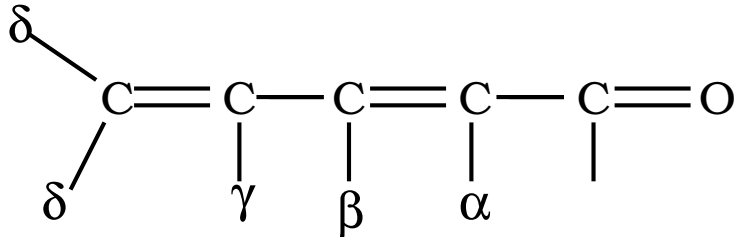
DIENES CONJUGUES

- *Parent hétéroannulaire* 214 nm
- *Parent homoannulaire* 253 nm
- **Incrément à ajouter par substituant :**
- - Extension de la conjugaison par nouvelle double liaison 30 nm
- - Alkyle ou reste de cycle 05 nm
- - Double liaison exocyclique 05 nm
- - N(alk)₂ 60 nm
- - S(alk) 30 nm
- - O(alk) 06 nm
- - OAc 00 nm

ENONES CONJUGUES

- - Enone acyclique ou cyclique
- - à 6 carbones 215 nm
- - cyclique à 5 carbones 202 nm
- - aldéhydes α,β-éthyléniques 207 nm



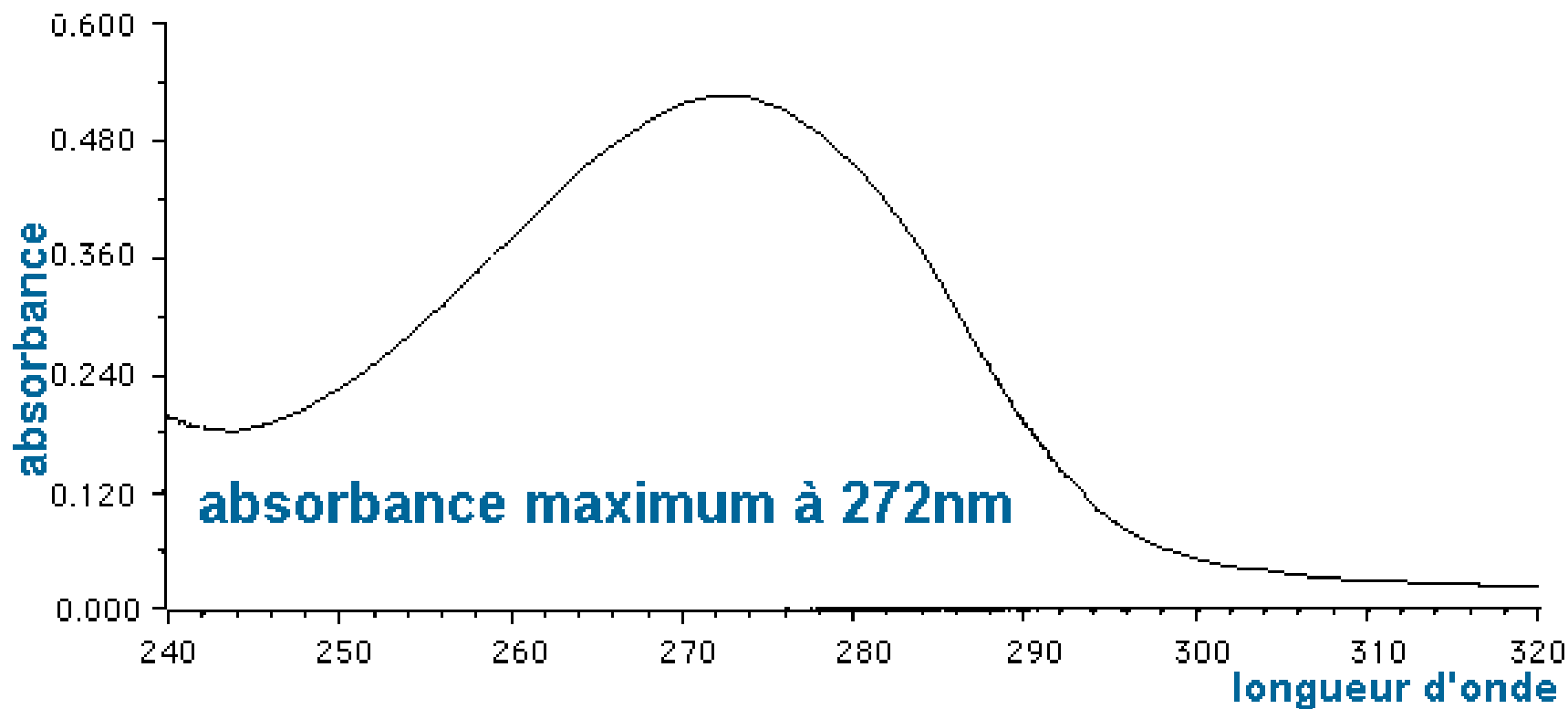
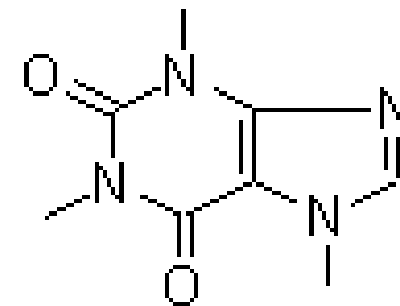


- Incréments à ajouter par substituant :

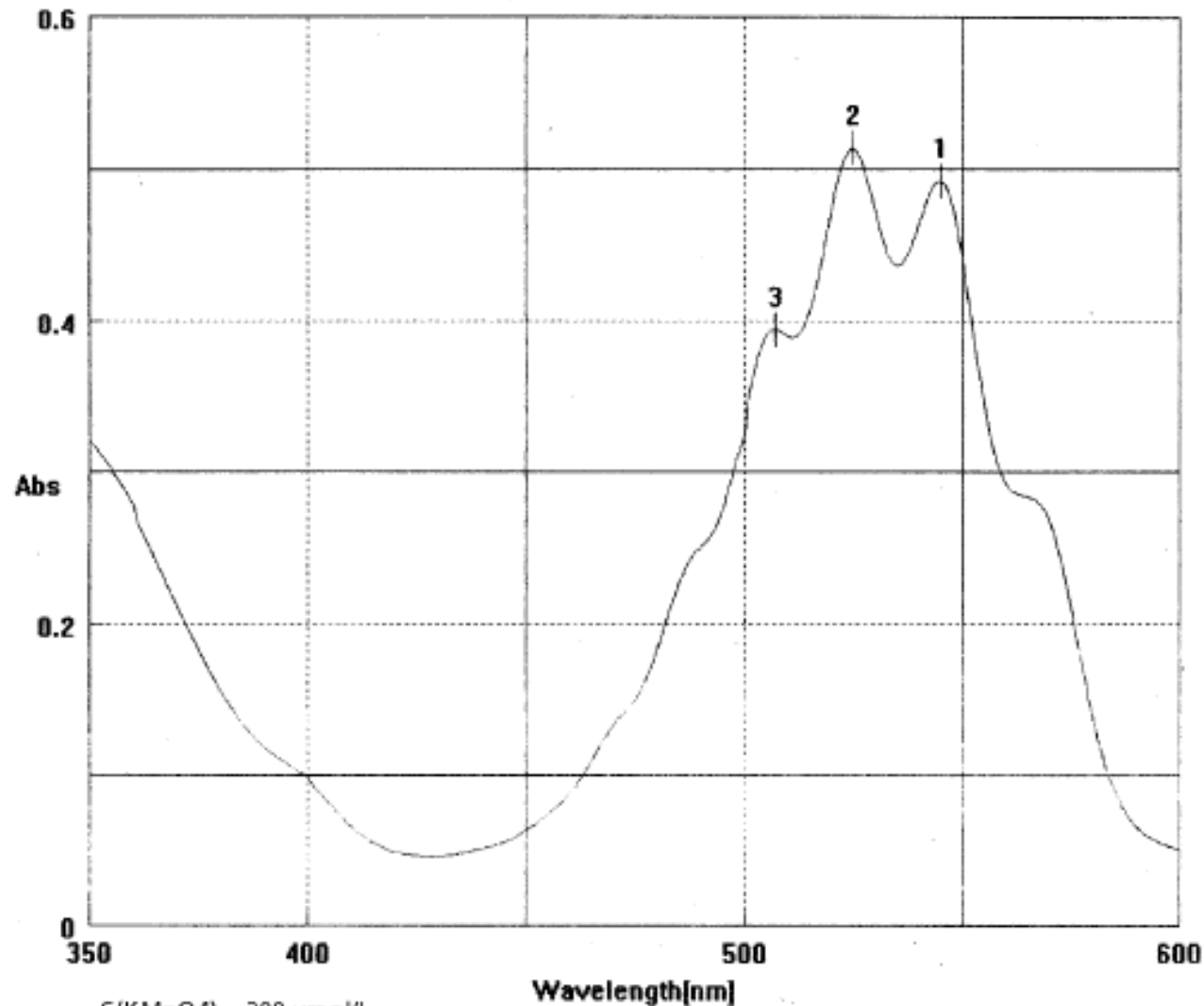
	α	β	γ	δ
alkyle ou reste de cycle	10	12	18	18
OCOCH₃(C₆H₅)	6	6	6	6
O-alkyle	35	30	17	31
OH	35	30		50
Br	25	30		
double liaison exocyclique	5	5	5	5
extention de conjugaison	68	68	68	68
- intérieur cycle	30	30	30	30
- extérieur cycle				



SPECTRE UV DE LA CAFEINE



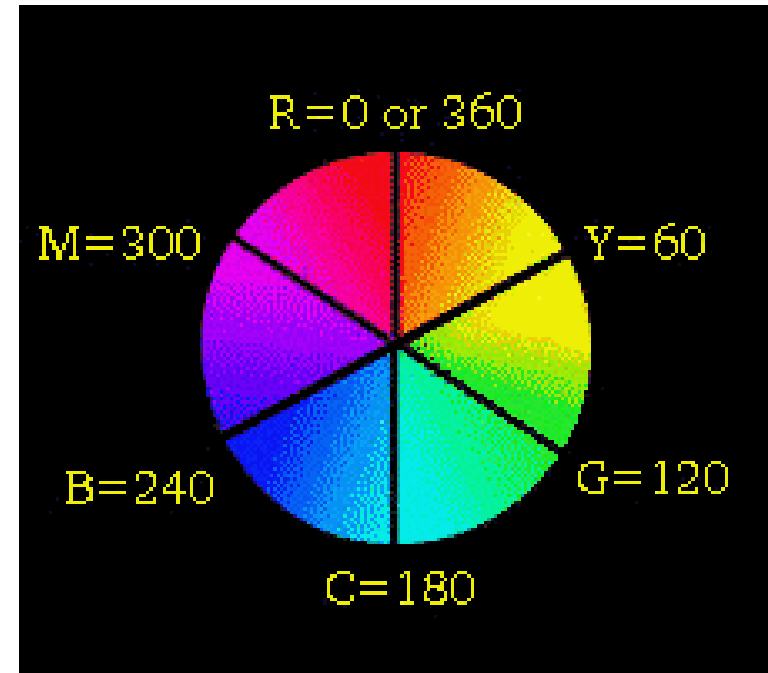
Spectre UV – Visible de KMnO_4



$C(\text{KMnO}_4) = 200 \mu\text{mol/L}$

1: 545.00, 0.4928 2: 525.00, 0.5143 3: 507.00, 0.3944

- Remarque : une substance qui apparaît colorée absorbe dans le visible. La couleur transmise et la couleur absorbée sont complémentaires. Ceci permet de déterminer visuellement dans quel domaine du spectre visible l'absorption se fait.



- ex : une substance qui apparaît jaune absorbe dans le bleu (à l'opposé sur le cercle chromatique)

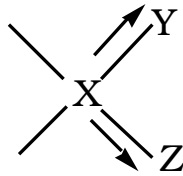
-

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

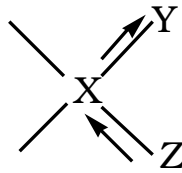
- La spectroscopie IR appliquée à la chimie organique s'étend entre $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 15 \mu\text{m}$.
- Pour des raisons pratiques, on caractérise habituellement les radiations IR par leurs fréquences en nombres d'ondes.

$$\lambda \text{ cm}^{-1} = 1 / \lambda \text{ cm} = 10^4 / \lambda \mu\text{m}$$

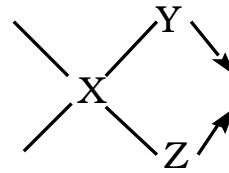
- Donc le domaine IR s'étend entre 4000 cm^{-1} et 660 cm^{-1} .
- $10^4/2,5 = 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $10^4/15 = 660 \text{ cm}^{-1}$.



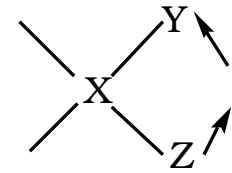
valence ou
élongation symétrique



élongation
antisymétrique



déformation
cisaillement



déformation
rotation

- **Une molécule soumise au rayonnement IR absorbe certaines radiations et on obtient alors des bandes d'absorption. En spectroscopie d'absorption, on applique la Loi de Beer-Lambert.**
- **Dans un spectre IR on présente la transmittance graduée de 0% à 100% en fonction de la longueur d'onde. Une faible transmission est un minimum sur la courbe, une forte transmission est un maximum sur la courbe.**
- **Les bandes d'absorption des liaisons des groupements fonctionnels de la chimie organique se situent entre 4000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} . Entre 1500 cm^{-1} et 660 cm^{-1} , on trouve une région présentant souvent de nombreuses bandes d'absorptions dues aux liaisons**
- **C-H et C-C; cette région est l'empreinte digitale qui est caractéristiques d'une molécule.**

Utilisation du spectre IR

- Chaque type de liaison à une fréquence de vibration différente, ce même type de liaison dans deux composés différents existe dans des environnements légèrement différents; par conséquent deux molécules de structures différentes n'auront jamais le même spectre infrarouge.
- Le spectre IR donne une information structurale sur la molécule : les absorption de chaque type de liaison (N-H, C-H, O-H, CO...) sont régulièrement trouvées dans certaines portions connues du spectre infrarouge.

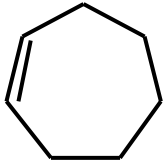
Mode de vibration : Les modes de vibration les plus simples et qui sont actifs en IR sont l'élongation (ou stretching) et la déformation (ou Bending).

Préparation de l'échantillon

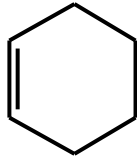
- * **Echantillon liquide** : La méthode la plus usuelle et la plus simple consiste à placer une goutte des liquides entre 2 plaquettes de constitution assez variable, les plus utilisés sont en sels de potassium ou de sodium, bien que les 4 en sels de K (KBr) présentent l'inconvénient d'être **hygroscopique** (retient de l'humidité). La goutte est étalée de manière à former un film très fin et homogène.
- Cet arrangement est scellé, et inséré dans le spectrophotomètre dans la direction perpendiculaire de faisceau d'absorption et en absence du solvant.
- * **Echantillon solide** :
- l'échantillon solide est dissout dans un solvant usuellement on utilise le dichlorobutane, le chloroforme et le tétrachlorure de méthyle. Après cette opération la même goutte est placée dans une cellule. Une autre cellule contient uniquement le solvant utilisé. Les deux cellules sont placées perpendiculairement au 2 faisceau, la seconde servirait essentiellement à extraire l'absorption du solvant pour n'enregistrer que le spectre du produit.
- Préparation d'une pastille de KBr (Produit + KBr) utilisation d'un support spécial et enregistrement du spectre IR.

ANALYSE QUALITATIVE

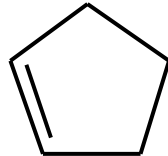
- L'analyse qualitative des spectres permet de distinguer les régions dans laquelle vibrent ou absorbent les principaux groupements fonctionnels d'une molécule, ces régions sont rassemblés sous forme de tables et permettent d'attribuer les fréquences de vibration aux groupements fonctionnels. Les régions peuvent être schématisées de la manière suivante :



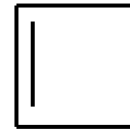
$$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ Cm}^{-1}$$



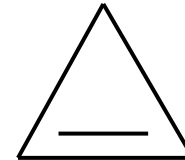
$$1650 \text{ Cm}^{-1}$$



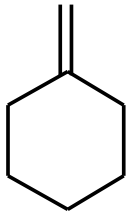
$$1650 \text{ Cm}^{-1}$$



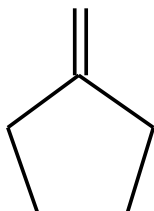
$$1650 \text{ Cm}^{-1}$$



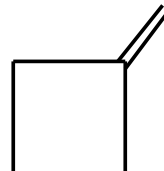
$$1650 \text{ Cm}^{-1}$$



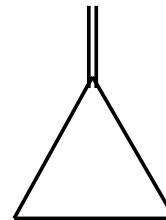
$$1651 \text{ Cm}^{-1}$$



$$1657 \text{ Cm}^{-1}$$



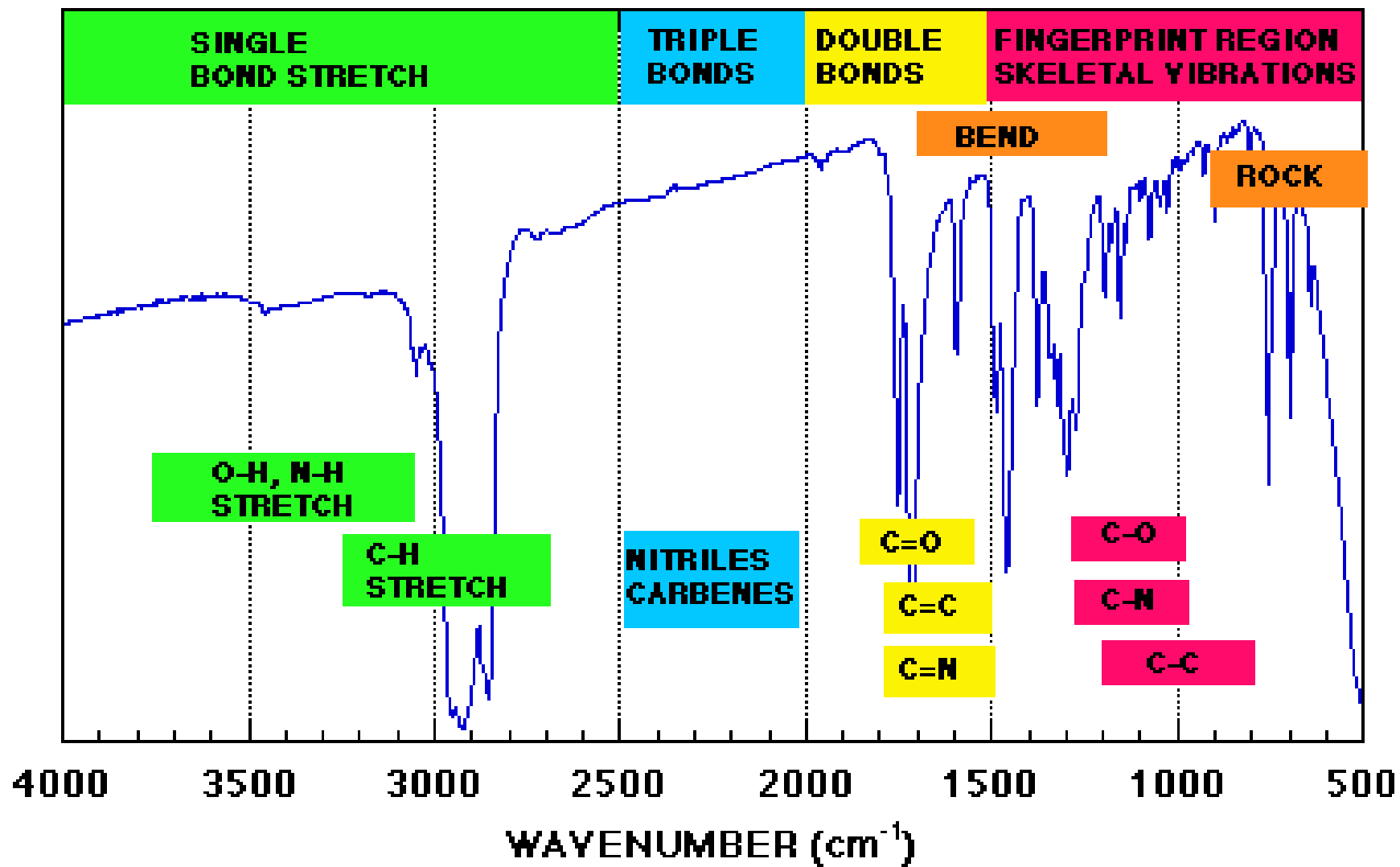
$$1678 \text{ Cm}^{-1}$$



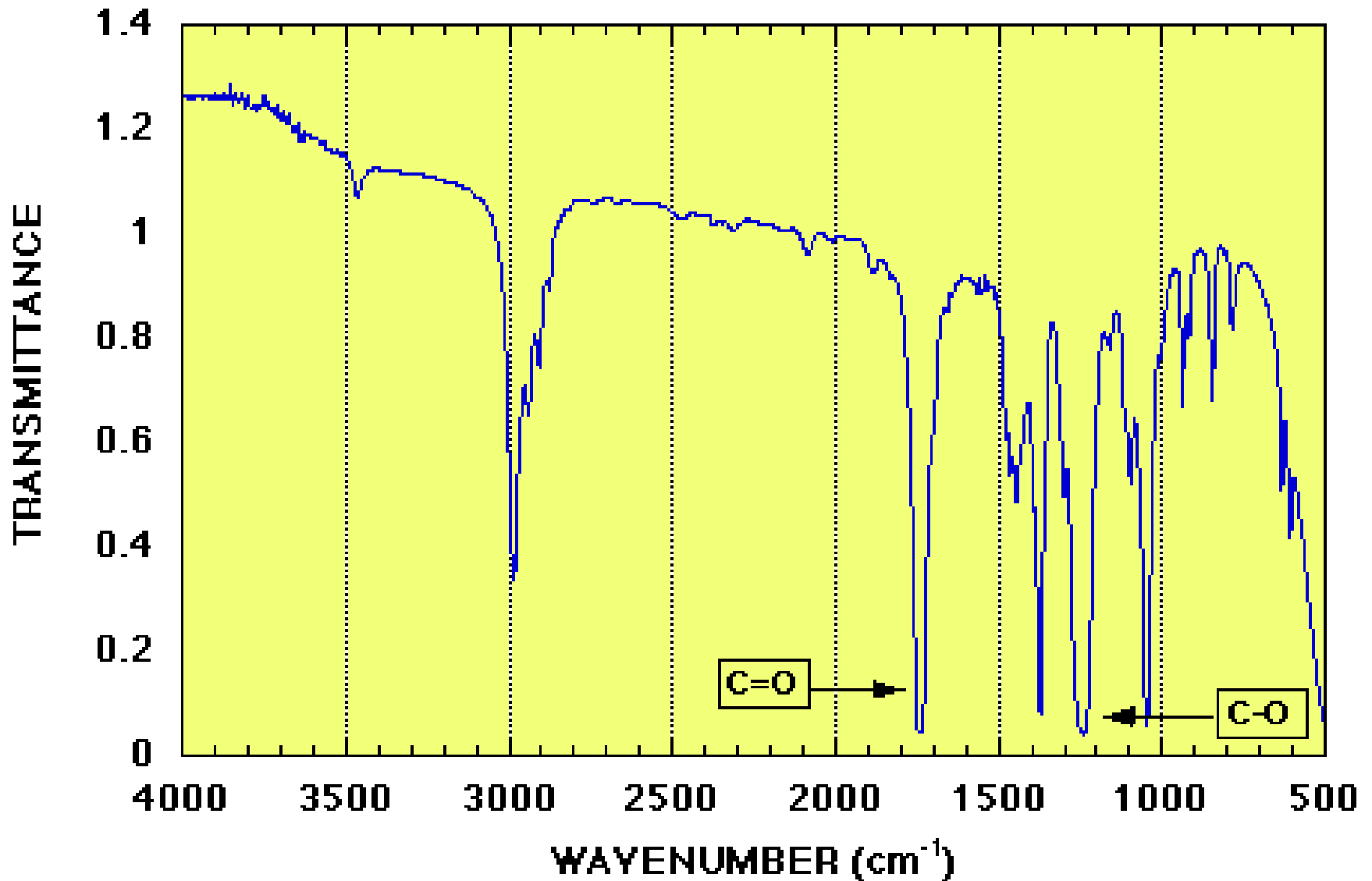
$$1780 \text{ Cm}^{-1}$$

Tables des vibrations en INFRAROUGE

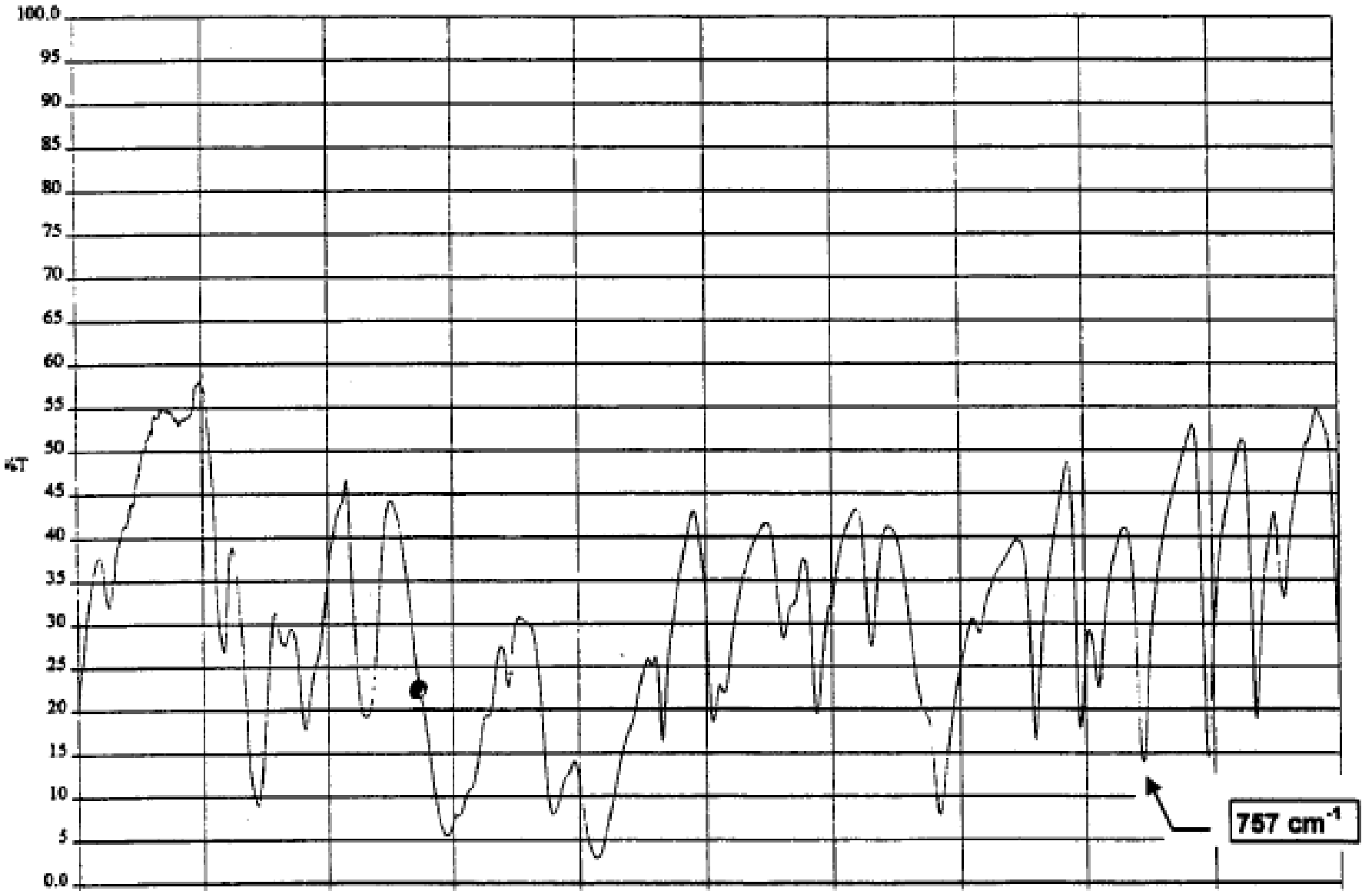
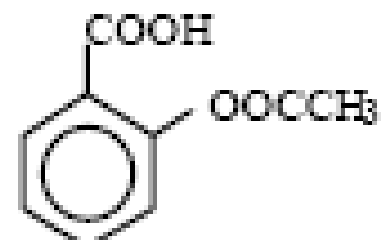
Groupement	Liaison	Nombre d'onde	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500	élongation asymétrique	faible
		3410	élongation symétrique	faible



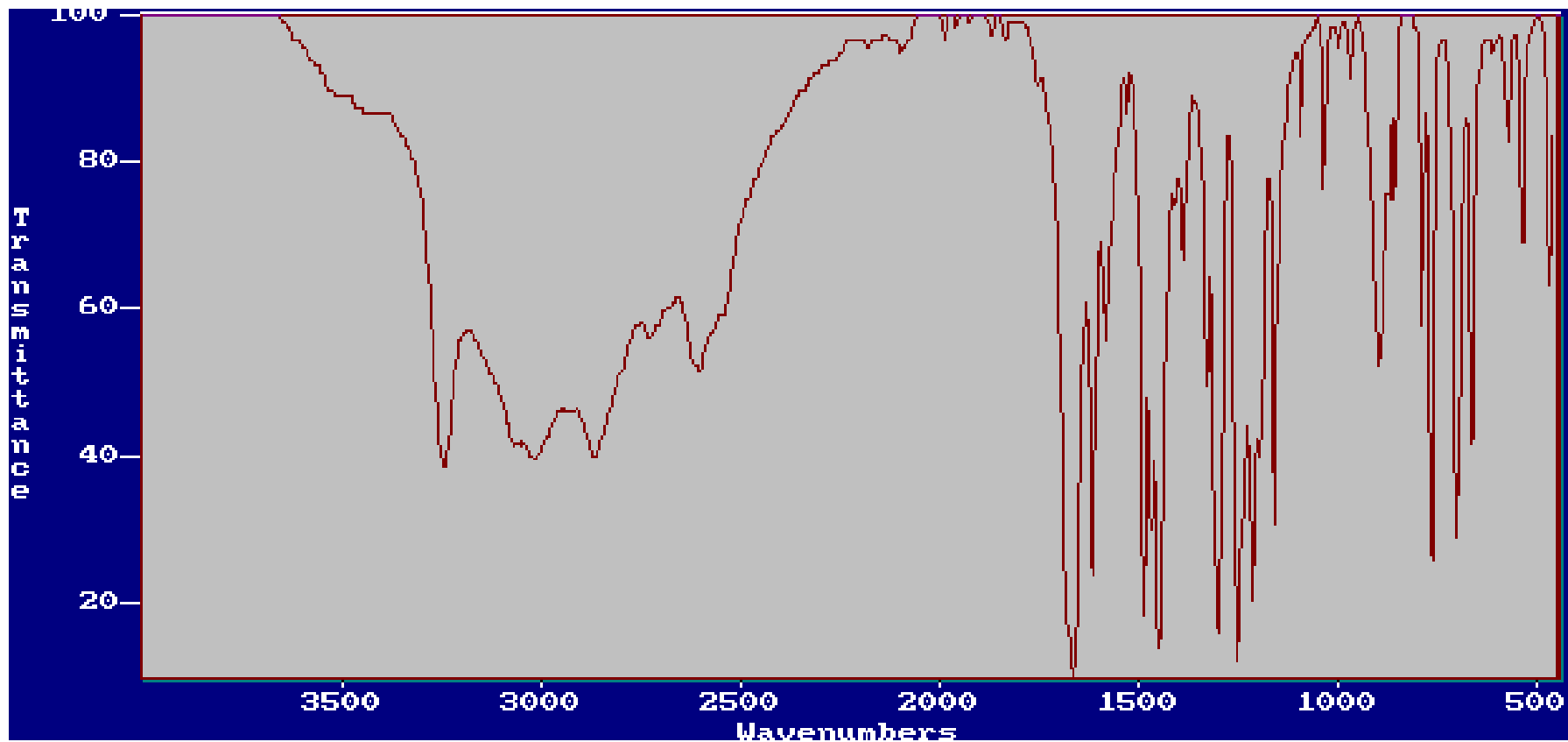
Spectre IR de l'acétate d'éthyle



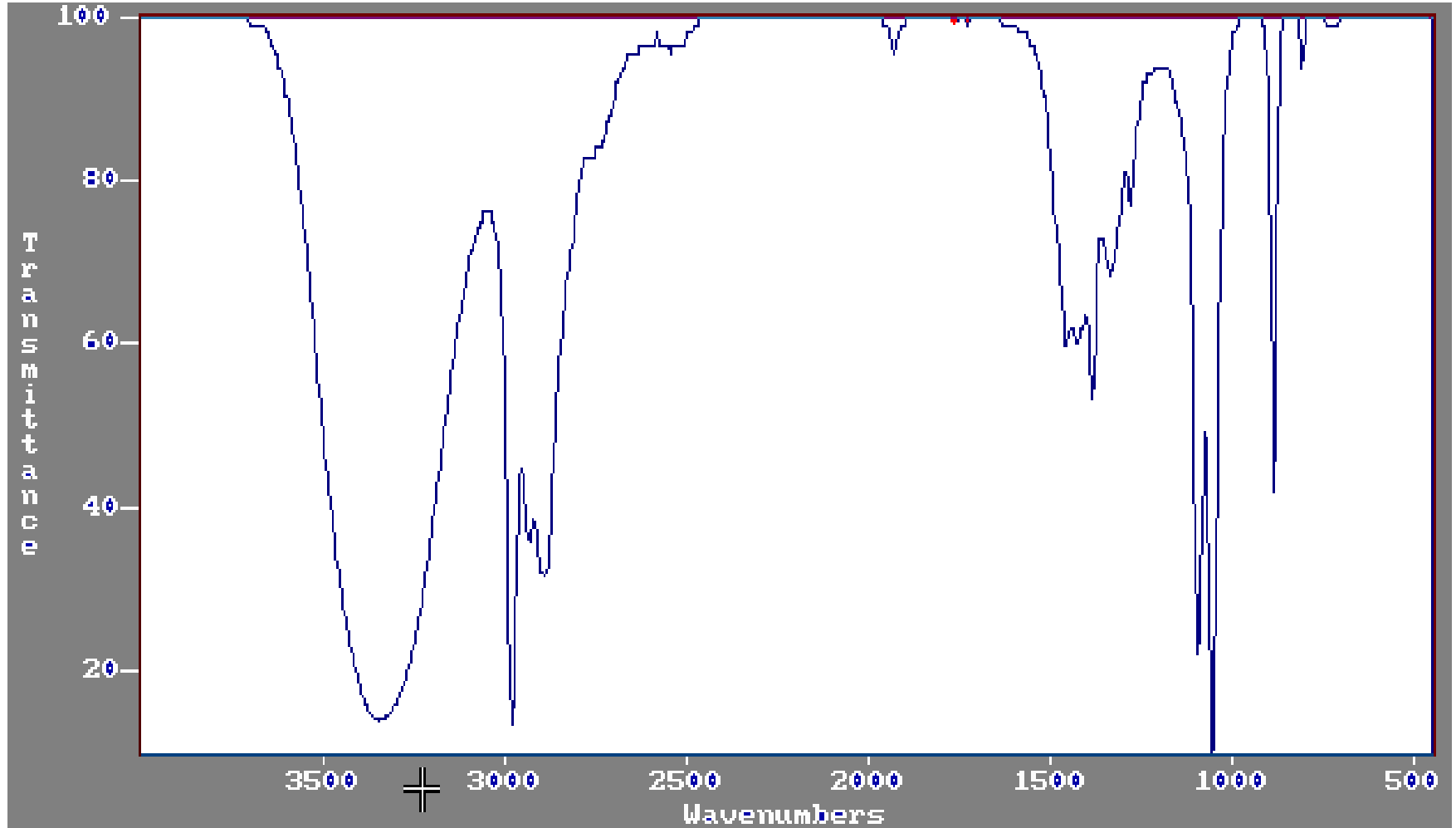
SPECTRE IR DE L'ASPIRINE



Acide Salicylique



Spectre IR de l'Ethanol





SPECTROSCOPIE DE MASSE.

- La spectroscopie de masse s'effectue en plusieurs étapes :
 - 1) Vaporisation de l'échantillon,
 - 2) Production d'ion,
 - 3) séparation de ces ions par leur masse (m/Z_e),
 - 4) Enregistrement et analyse de l'abondance relative des ces ions.
- Durant l'ionisation les molécules se scindent en plusieurs fragments neutres ou chargés.
- L'enregistrement des ces abondances relatives constitue le spectre de masse du composé.
- Dans un spectre de masse l'ion le plus abondant en pris comme étant à 100%. Dans certains cas, quand la production d'ions est faite à basse énergie, le pic de plus haute masse représente le pic du composé ionisé une seule fois. On obtient ainsi la masse du composé analysé.

Vaporisation des échantillons et production d'ions

Pour les échantillons volatils une sonde en céramique est chauffée sous vide

(10^{-4} N.m⁻² soit 10^{-9} atm) entre 200-300°C. La chauffe est obtenue par **impact d'électron** : L'échantillon est placé entre un filament chauffant (cathode) et une anode

entre lesquelles une tension d'environ 70V. On a alors la réaction suivante : $M \xrightarrow{e^-} M^+$

C'est une méthode qui occasionne de nombreux fractionnements qui permettent de caractériser le composé plus facilement. Mais fréquemment le pic moléculaire peut être absent.

Par ionisation chimique : Un gaz réacteur (e.g. méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la chambre d'ionisation, avec une pression de 10^2 N.m⁻². Ces gaz sont ionisés de la même manière que précédemment ($CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^+ + 2e^-$) et interagissent

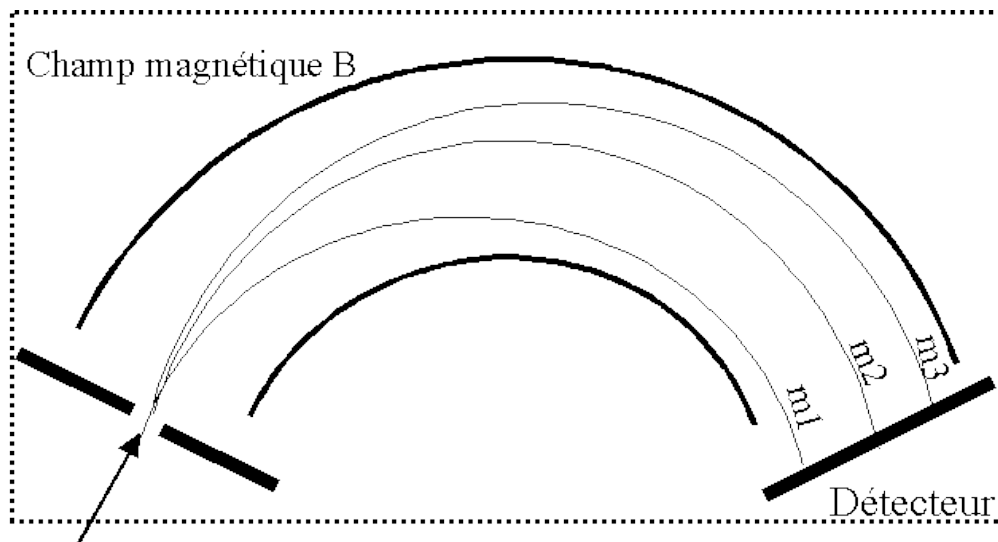
entre eux ($CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + \overset{\cdot}{C}H_3$) ou ($CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$). Ils sont ensuite introduits dans la chambre de réaction avec l'échantillon pour donner la réaction

suivante : $M + CH_3^+ \rightarrow MH^+ + CH_4$. Si l'apparition du pic moléculaire est systématique (M+1) la fragmentation est faible.

Les deux méthodes d'ionisation sont donc complémentaires. L'ionisation chimique est par contre plus apte à fournir des ions négatifs lorsque cela est nécessaire.

Analyse des ions

- Une particule chargée dans un champ magnétique possède la propriété suivante :
- où B est la valeur du champ magnétique, r le rayon de la trajectoire, et V la différence de potentiel appliqué à la charge. En faisant varier la valeur du champ B ou la valeur du potentiel V on peut détecter toutes les masses de fragment produit par l'ionisation.
- En utilisant un spectromètre de masse haute résolution nous pouvons également déterminer la masse exacte du composé et déterminer les pourcentages isotopiques de chaque atome. Avec une telle précision la détermination de la composition élémentaire du composé est quasiment assurée.



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

(V) Tension
d'accélération

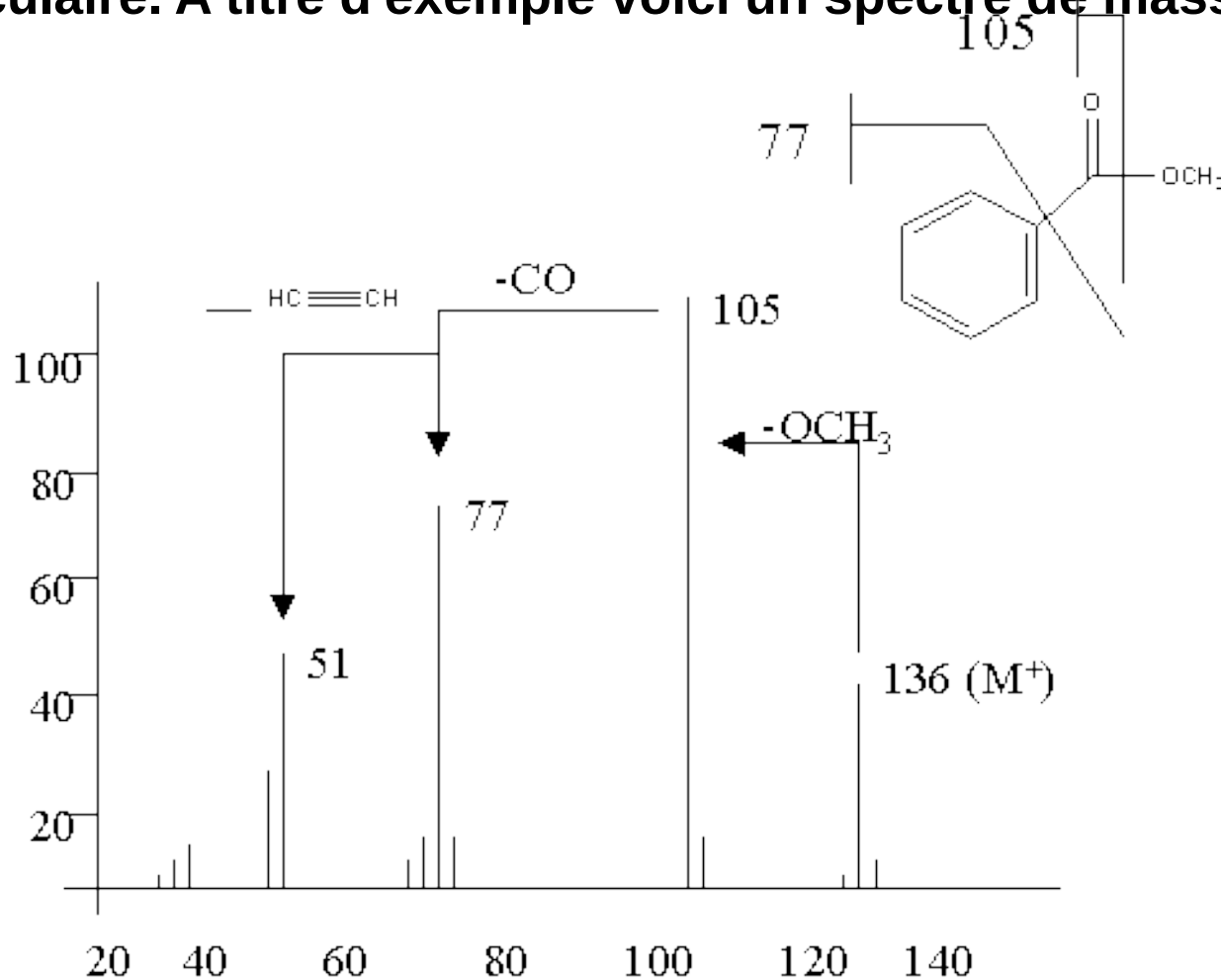
Abondances des ions en spectroscopie de masse

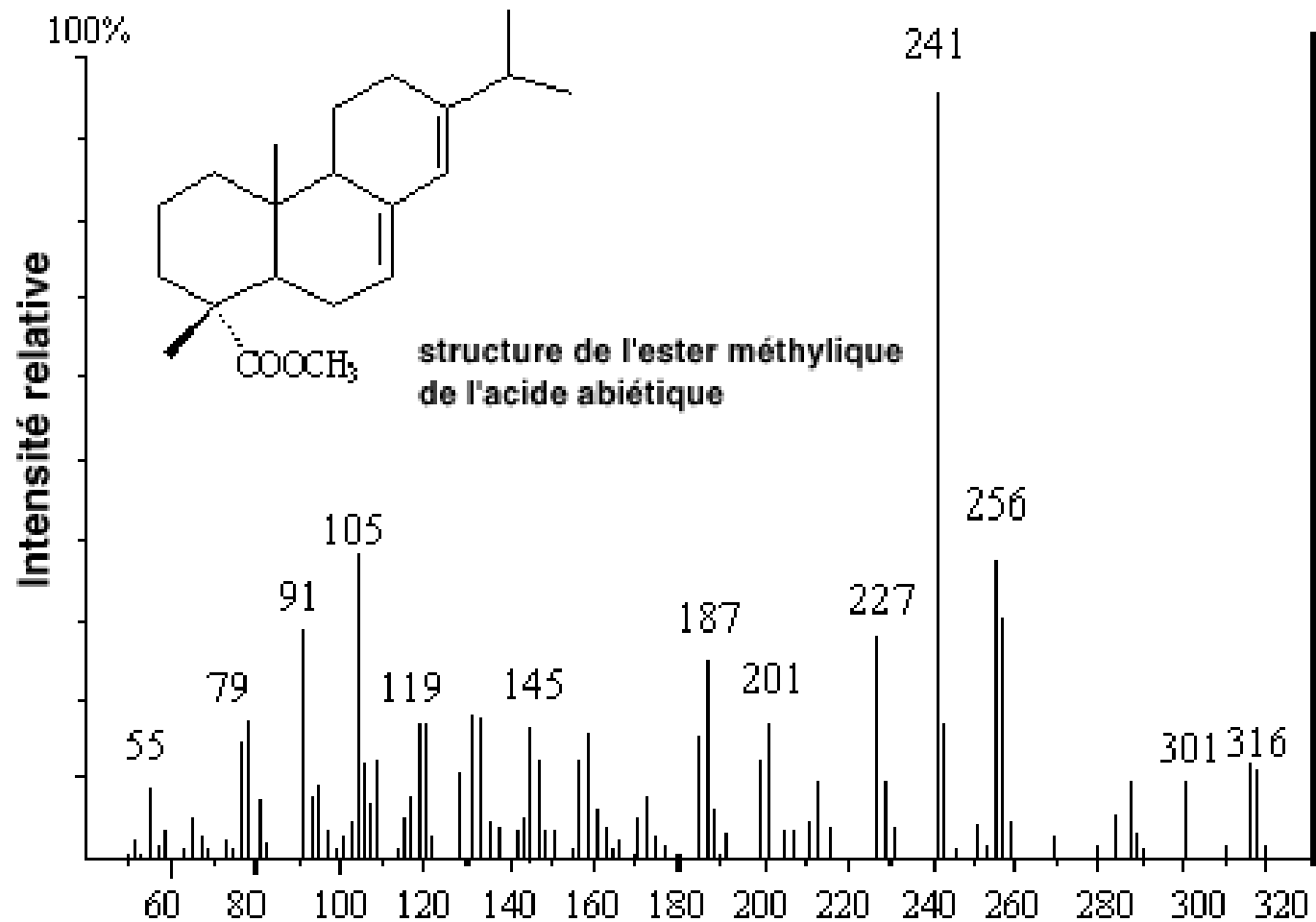
Abondance isotopique.

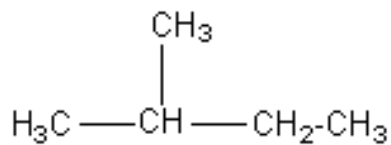
Toutes les molécules contenant du carbone dans leur structure, présentent un pic de masse à $M+1$. En effet l'abondance isotopique du carbone 13 est de 1,1%. Donc pour une molécule contenant n carbones, on doit trouver $n \times 1.1\%$ duc pic de ^{13}C . Par exemple $\text{C}_5\text{H}_{12}^+$, $\text{C}_{40}\text{H}_{70}^+$ et $\text{C}_{100}\text{H}_{170}^+$ présenteront un pic à $M+1$ d'abondance 5.5 ; 44 ; 110% du pic contenant que des carbones ^{12}C . Les atomes comme I, F sont mono isotopique. Cl et Br ne le sont pas : $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 3/1$ et $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br} = 1/1$. Ainsi l'analyse des différentes abondances permet de déterminer avec une très bonne probabilité des formules brutes des composés.

Reconnaissance des ions moléculaires

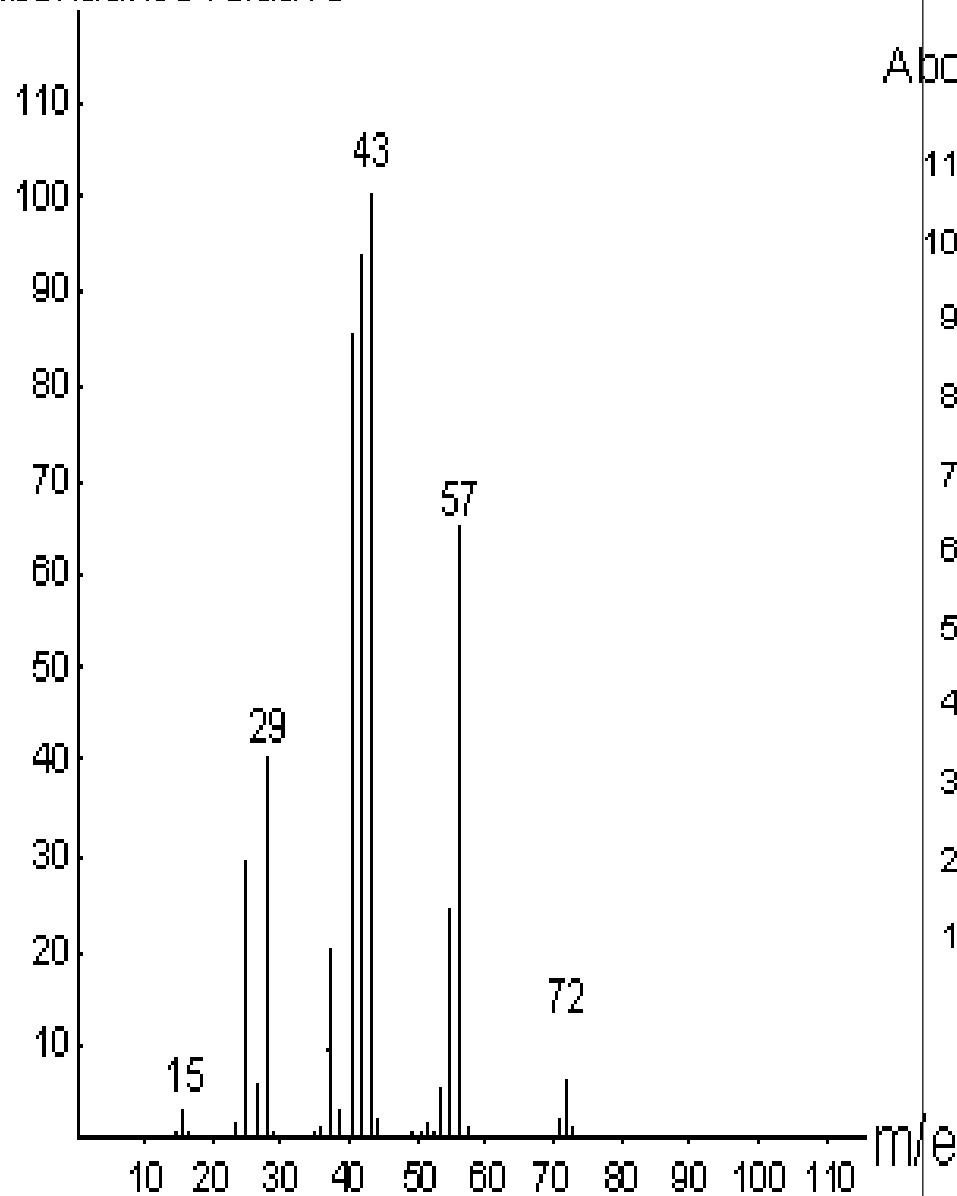
Les liaisons les plus fragiles vont se couper pour donner des fragments plus petits. On verra donc apparaître des pics de masse inférieure qui sont les produits de la fragmentation du pic moléculaire. A titre d'exemple voici un spectre de masse :



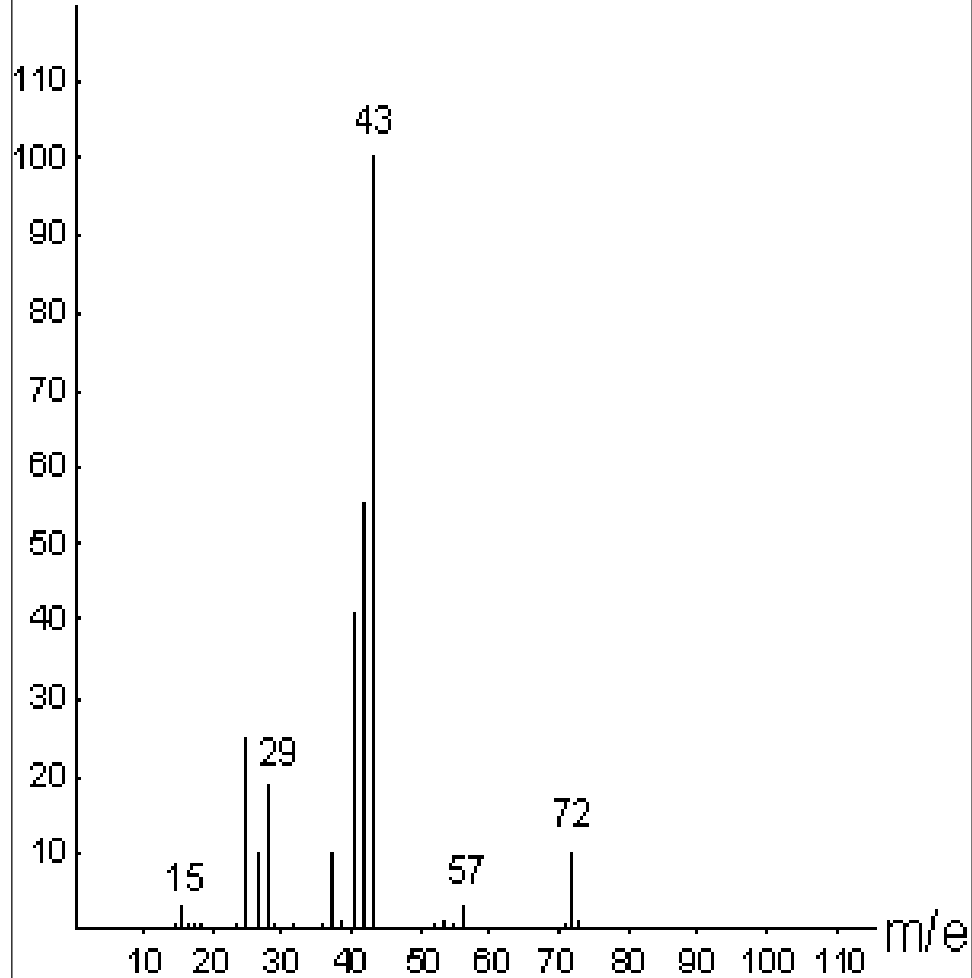




Abundance relative



Abundance relative





La spectrométrie d'absorption atomique

Introduction :

- La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Principe : L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon.

L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement.

Loi d'absorption en absorption atomique

- L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la **loi de Beer Lambert** selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , au trajet optique b et à la concentration c .

$$A = abc$$

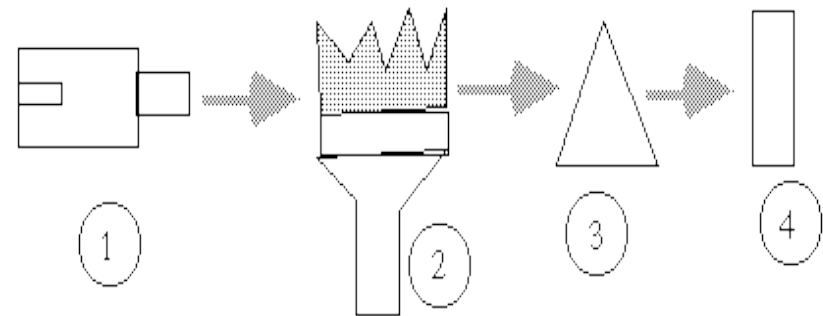
- où $A = \log I_0 / I$.
 I = intensité après absorption par les atomes
 I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.
- Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite.

Perturbations :

- **Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher d'erreurs les résultats obtenus. On leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).**
- **les perturbations spectrales : une raie d'absorption d'un composant de la matrice coïncide avec la raie d'émission de résonance de la source.**
- **les perturbations physiques : il s'agit essentiellement des phénomènes de viscosité et de tension superficielle. Une faible viscosité et une faible tension superficielle conduiront pour une même concentration à des valeurs de l'absorbance plus élevées.**
- **les perturbations chimiques : les atomes présents dans la flamme n'absorbent que s'ils sont à l'état fondamental. S'ils sont excités ou ionisés ils n'absorberont pas. Par ailleurs s'ils forment avec les atomes et radicaux présents dans la flamme des oxydes, hydroxydes, des hydrures, ils ne contribueront pas à l'absorption.**
- **Les perturbations d'absorption non spécifiques : elles sont dues à la présence dans la flamme de molécules qui absorbent l'énergie de la lampe à cathode creuse. Cette absorption moléculaire s'ajoute à l'absorption atomique et donne une réponse par excès.**

Appareillage :

- Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la **lampe à cathode creuse**, d'un **brûleur** et un **nébuliseur**, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



- **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.



- **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. 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.

- **La flamme – 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.
- La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.
- A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

MONOCHROMATEUR AVEC DETECTEUR

- Le monochromateur va simplement sélectionner une longueur d'onde particulière du spectre de la cathode creuse . Pour cela , on réglerà la position du réseau ainsi que les fentes .



Quelques applications

- Dosage des métaux lourds (aliments, médicaments...)
- en métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent
- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Définition : La RMN est une méthode de mesure basée sur les noyaux et sur les nuages électroniques. Nous n'avons absorption que si ceci est réalisé pour certains noyaux.

- Cette technique nous amène à placer un échantillon dans une radiation électromagnétique et dans un champ magnétique (en premier lieu le champ magnétique).

II- PRINCIPE DE LA RMN

- Certains noyaux dont le comportement ressemble à des petits aimants acquièrent des orientations bien déterminées dans une induction magnétique H_0 de grande intensité. A ces orientations correspondent des niveaux d'énergies distinctes séparées par une valeur ΔE propre au noyau considéré. Donc la RMN consiste à réaliser des transitions entre ces niveaux d'énergie au moyen d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν . La condition de résonance est :
 - $\omega = \omega_0 = 2\pi\nu_0 = g H_0$
- ω_0 : vitesse avec laquelle, le moment magnétique tourne autour du champ H_0 .
- g : rapport gyromagnétique

Application de la RMN protonique à la Chimie

- La RMN s'intéresse aux entités possédant un nombre quantique de spin I non nul

A	Pair	Impair
Z		
Pair	$I = 0$	I est demi entier
Impair	I est entier	I est demi entier

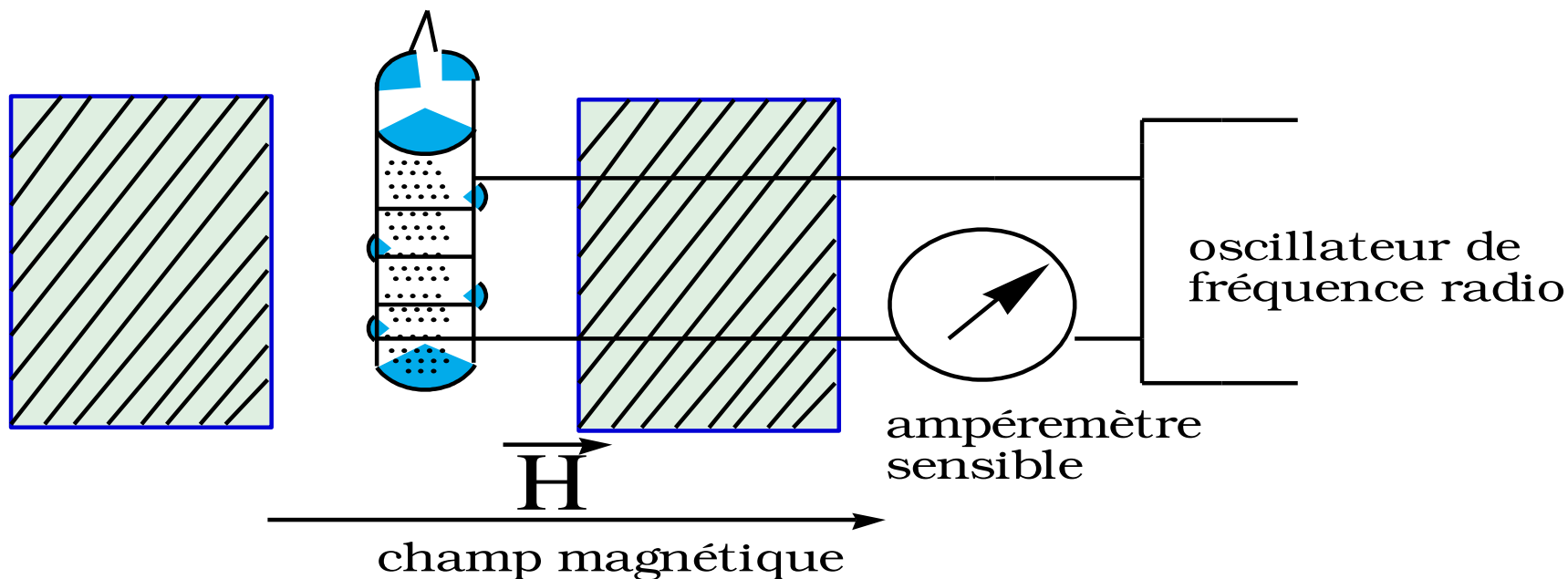
I (nombre quantique de spin) est non nul pour Z impair.

Quelques exemples :

* $I=0$ pour ^{12}C , ^{16}O

* $I=1/2$ pour ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{31}P

Schéma du spectromètre de RMN



Le spectromètre RMN comprend :

- * Un électroaimant puissant : réalisation de l'induction statique H**
- * Un oscillateur de radiofréquence : réalisation du rayonnement électromagnétique**
- * Un détecteur convenable : détection de la transition.**



Technique de la RMN

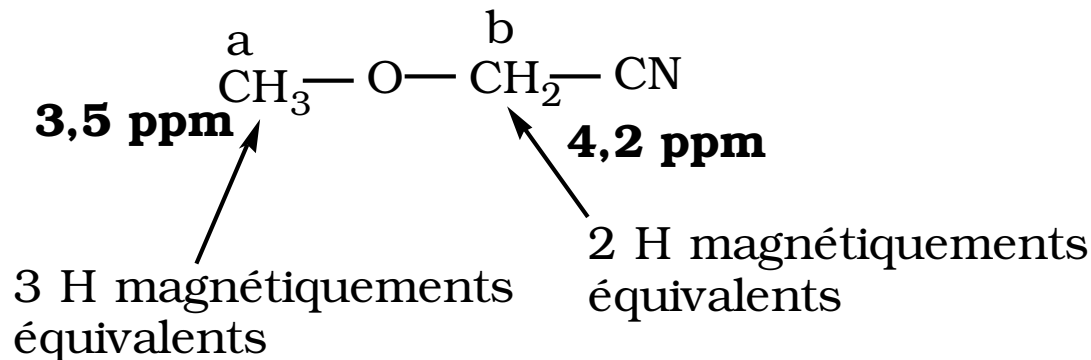
- Pour une valeur de champ H_0 fixée le proton pourra passer d'un niveau énergétique à un autre par absorption ou émission d'un quantum de radiation électromagnétique tel que $\Delta E = h\nu_0$
- $ghH_0 = h\nu_0 \text{ -----} \rightarrow \nu_0 = gH_0/2\pi$: **Fréquence de LARMOR**
- Un tube de diamètre bien défini contenant l'échantillon en solution est placé dans un champ H_0 , l'excitation est réalisée par l'application d'un champ de radiofréquence (radiation électromagnétique), lorsque $\nu_0 = gH_0/2\pi$ il y a résonance, une bobine détectrice enregistre un voltage induit provoqué par l'absorption de l'énergie du champ de radiofréquence. En pratique le champ de radiofréquence est fixe (exple : pour le proton $\nu_0 = 60\text{MHz}$, 80MHz , 400MHz ...).

Préparation de l'échantillon :

- L'échantillon à étudier est dissous dans un solvant qui ne contient pas de protons (type CCl_4 , CDCl_3 ...) avec des traces de TMS qui servirait de référence interne. L'échantillon étant placé dans un tube cylindrique est suspendu entre les deux pôles d'un aimant. On applique un champs pour le faire résonner, les protons les plus blindés (protéger par les électrons) apparaîtront à droite vers les champs forts et les plus déblindés (les moins protégés) apparaîtront à gauche vers les champs faibles.
- Un spectre de RMN sera obtenu par l'enregistrement du voltage induit en fonction de la variation du champ magnétique H_0 .

Déplacement chimique :

- On appelle déplacement chimique δ l'écart entre les signaux obtenu pour des noyaux de la même espèce. Il est indépendant de l'appareil utilisé, il dépend uniquement de l'atome étudié et de son environnement. Son unité est le ppm (partie par million).
- **Exple** : Le spectre RMN 1H du méthoxyacétonitril présente deux signaux différents :

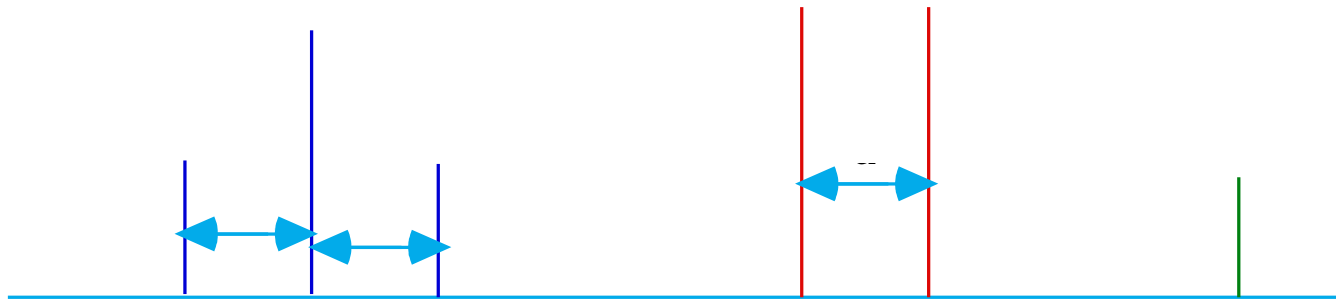


- On définit le déplacement chimique du noyau i par :
- $$\delta_i = (H_i - H_{\text{réf}}) / H_0 = (\nu_i - \nu_{\text{réf}}) / \nu_0 = (\nu_i - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_0$$
-
- Le tétraméthylsilane (TMS) est généralement pris comme référence en solution à 1% en poids.
 - TMS possède 12 protons équivalents fournissant une seule raie intense.
 - Il est chimiquement inerte et ne réagit donc pas avec l'échantillon.
 - Le silicium étant plus électropositif que les atomes classiques de la chimie organique, le signal du TMS est détecté à des fréquences plus élevées que celles des autres molécules organiques.
 - Il est soluble dans tous les solvants organiques.
 - Il est très volatil (T.Eb = 27°C), on peut l'éliminer facilement.

Le pic de référence étant celui du TMS, il aura donc la valeur $\delta = 0$.

COUPLAGE SPIN - SPIN :

Le spectre RMN du proton du trichloro-1,1,2 éthane devrait montrer deux signaux (Un pour CH₂ et un autre signal pour CH). En réalité le spectre RMN de ce composé est le suivant :



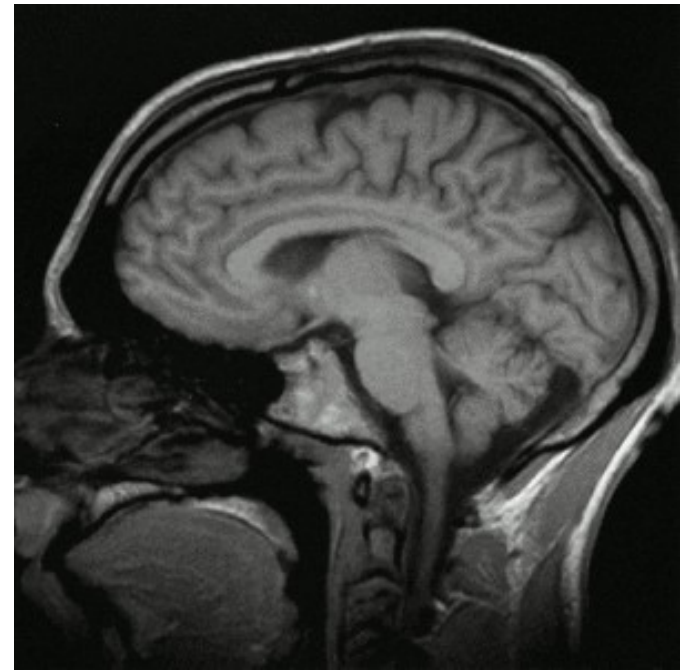
Le nombre de pics obtenus quand un atome H_a a n voisins H_b identiques entre eux est ; nombre de pics observés = $n+1$

APPLICATION DE LA RMN PROTONIQUE A LA MEDECINE

Dans le domaine de médecine, la RMN est désignée par IRM

La pensée à cette technique est venue du faite que le corps humain contient 75% d'eau bien répartie.

- C' est une technique d'imagerie médicale d'apparition récente (début des années 1980) permettant d'avoir une vue 2D ou 3D d'une partie du corps, notamment du cerveau.
- Grâce aux différentes séquences, on peut observer les tissus mous avec des contrastes plus élevés qu'avec la tomодensitométrie ; en revanche elle ne permet pas l'étude des corticales osseuses (tissus "durs") ni donc la recherche de fractures où seul l'œdème péri-lésionnel pourra être observé.
- L'appareil IRM est parfois désigné sous le nom de scanner

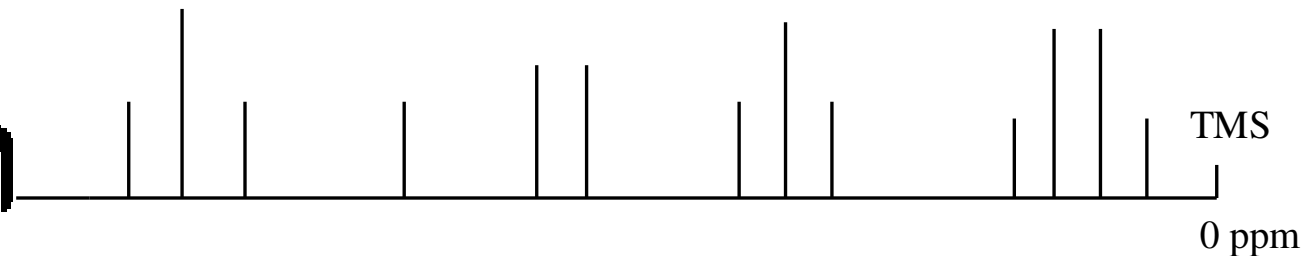


Images IRM d'une tête humaine

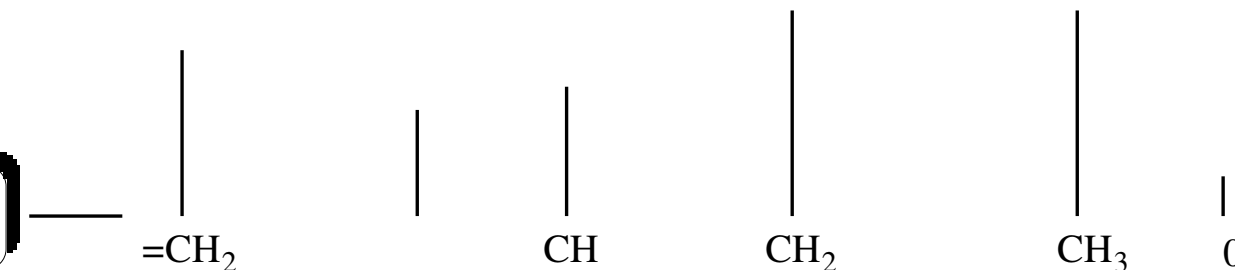
La RMN DU 13C

- **13C est un isotope rare (Abondance naturelle 1.06%)**
- **En général, il y'a deux types de spectres RMN13C : un spectre découplé et un spectre non découplé.**
- ***al Spectre découplé***
- *** C'est un spectre plus ou moins simple contenant les signaux des atomes de C sans leur couplage (avec H et autres....).**
- *** Chaque signal est caractérisé par un déplacement chimique par rapport à une référence.**
- *** Les intensités des signaux peuvent servir parfois à distinguer deux atomes de carbone pouvant conduire à des signaux ayant des déplacements chimiques voisins dont seuls les intensités puissent les séparer.**

Spectre non
découplé.



Spectre
découplé

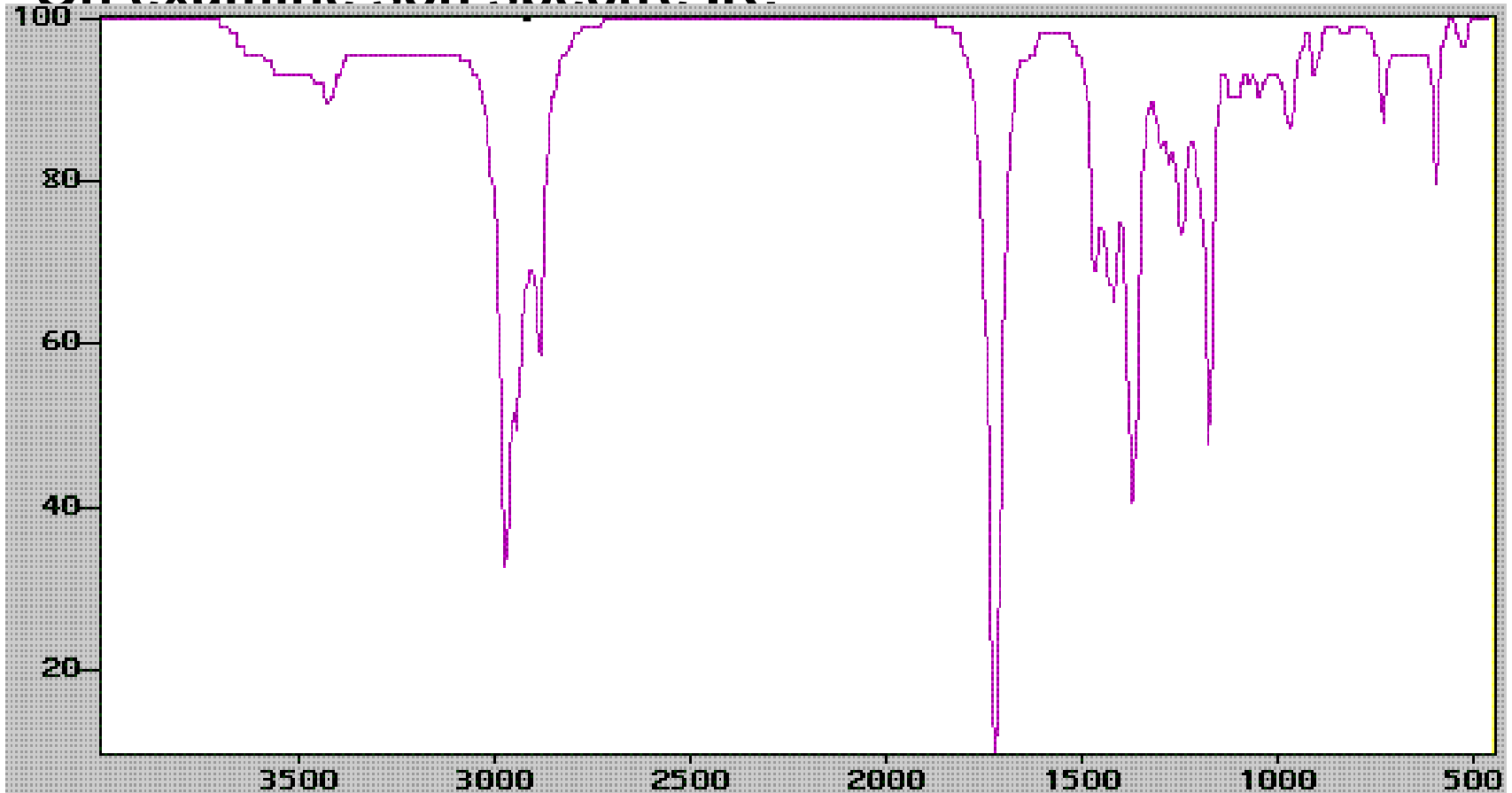


- **bl Spectre non découplé (ou couplé)**
- * C'est un spectre donnant tous les couplages des atomes de carbone avec les atomes d'hydrogènes ou autres.
- * C'est un spectre qui permet de calculer les constantes de couplage mais pas les déplacements chimiques.
- * Dans ce spectre, on fait souvent appel à l'étalement de l'échelle afin de différencier ou distinguer les multiplets chevauchés.

- Exemple 1:

Oncosidère une molécule de formule brute $C_7H_{14}O$.

On examine son spectre IR:

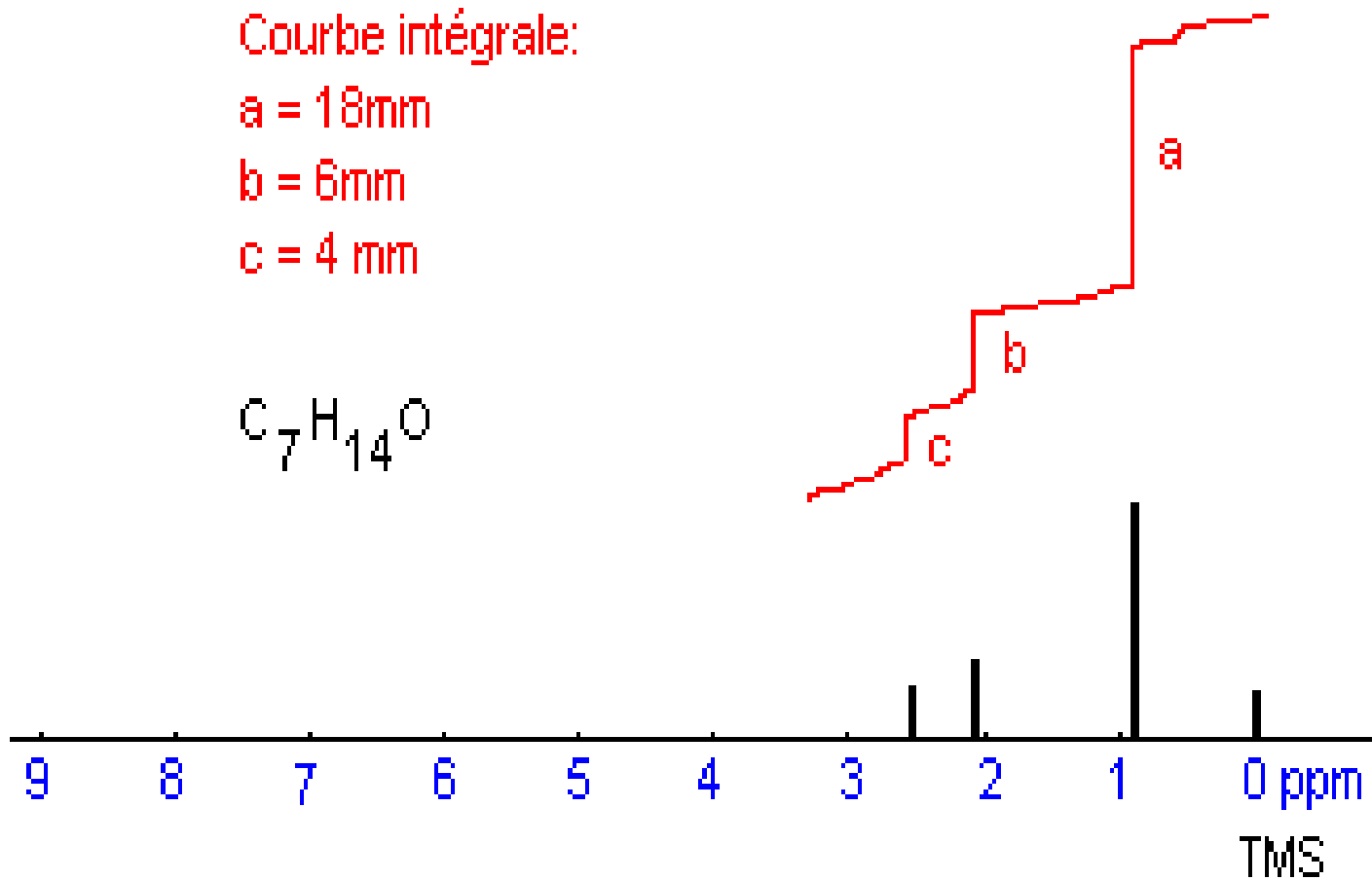
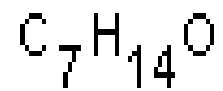


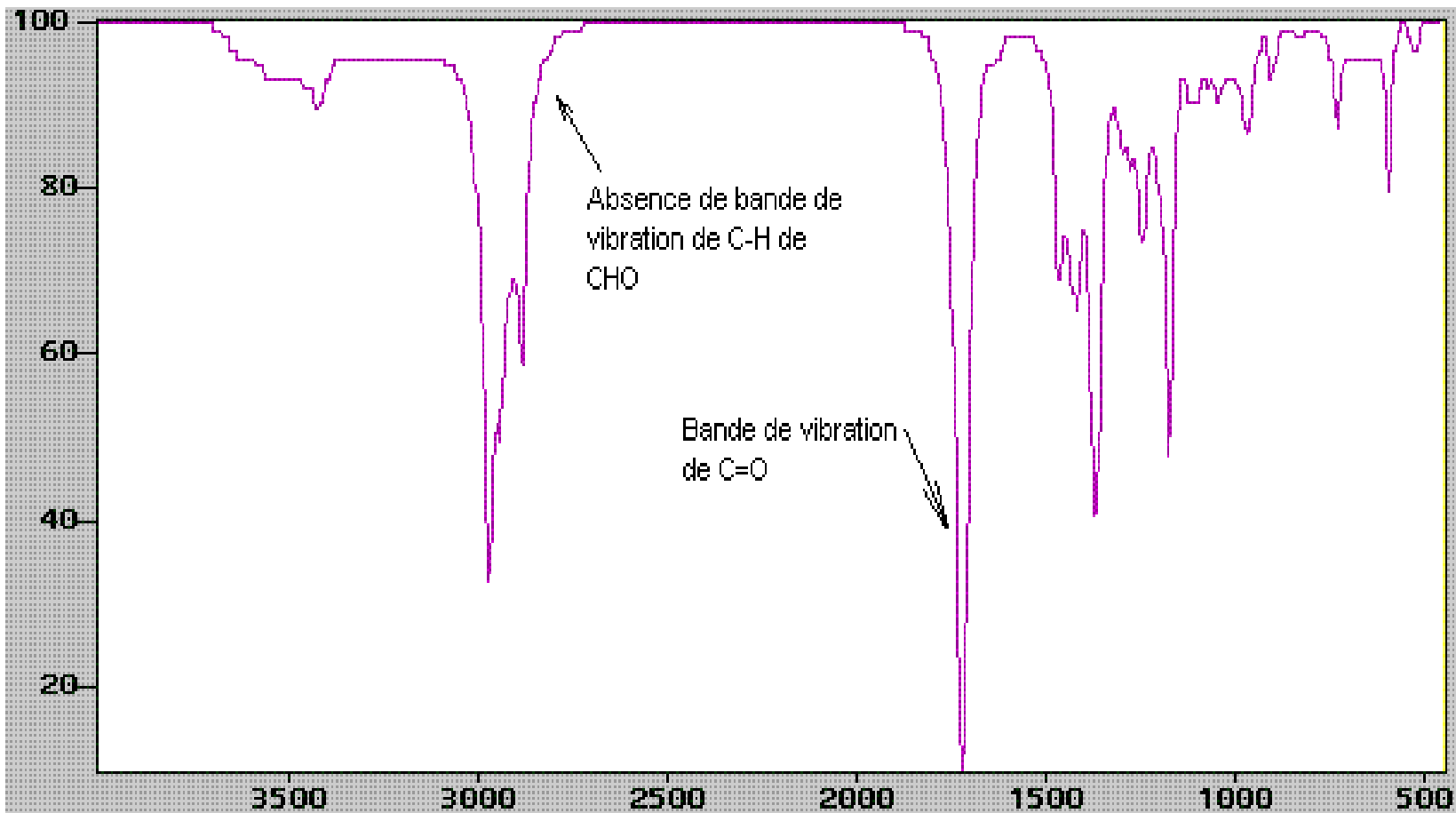
Courbe intégrale:

a = 18mm

b = 6mm

c = 4 mm





- Spectre RMN:
courbe intégrale:
La somme des hauteurs des "marches" a+b+c donne 28mm qui correspondent à 14H (déduit de la formule brute) soit $14/28 = 0,5\text{H}$ par mm.
On en déduit que
a correspond à $18 \times 0,5 = 9\text{H}$
b correspond à $6 \times 0,5 = 3\text{H}$
c correspond à $4 \times 0,5 = 2\text{H}$
signaux RMN:
Les 9 protons qui résonnent à 0,9 ppm correspondent à 3 -CH₃ ayant le même environnement chimique loin de la fonction cétone.
Les 3 protons qui résonnent à 2,1 ppm correspondent à 1 -CH₃ voisin de la fonction cétone.
Les 2 protons qui résonnent à 2,6 ppm correspondent à 1 -CH₂ voisin de la fonction cétone.
Conclusion: En regroupant ces renseignements on trouve que la molécule de formule brute C₇H₁₄O a comme formule semi-développée:
c'est la 4,4-diméthylpentan-2-one.

EXERCICE:

On considère une molécule de formule brute C_2H_6O .

Son spectre IR est le suivant:

