

UNIVERSITE DE M'SILA

Méthodes d'analyse (UFF06)

Cours réalisé par Dr. Y. Bouznit

2020

Table des matières

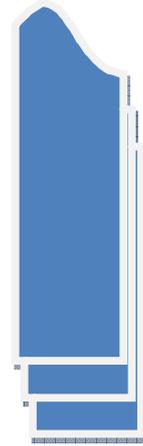


Table des matières

Avant propos	1
Introduction aux méthodes spectrales	2
Introduction.....	3
1. Types de spectroscopie	3
2. Interactions radiatives typiques.....	3
2.1. Absorption	4
2.1.1. Absorption atomique.....	4
2.1.2. Absorption moléculaire.....	5
2.2. Emission	6
2.3. Diffusion.....	6
3. Notion de spectre (graphique).....	6
3.1. Types de spectres	7
3.1.1. Spectres continus.....	7
3.1.2. Spectres de raies.....	7
3.1.3. Spectres de bandes.....	7
4. Transitions énergétiques	7
5. Spectre électromagnétique	8
6. Onde monochromatique ou polychromatique.....	10
Spectroscopie d'absorption atomique.....	11
Introduction.....	12
1. Niveaux énergétique des atomes	12
2. Transitions électroniques	13
3. Principe.....	13
5. Atomisation	15
5.1. Atomisation à flamme	15
5.2. Atomisation à four en graphite (thermoélectrique).....	16
6. Procédure expérimentale	17
7. Application.....	18
Spectrométrie de masse	19
Introduction.....	20
1. Principe.....	20

2. Terminologie en séquence	21
2.1. Vaporisation	21
2.2. Ionisation (électronique)	21
2.2.1. Fragmentation	21
2.3. Accélération	22
2.4. Déviation (déflexion)	22
2.5. Détection	23
3. Expérimental	23
4. Abondances naturelles de certains nucléides	24
5. Spectre de masse	24
Résonnance magnétique nucléaire du proton	26
Introduction	27
1. Principe	27
2. Spin nucléaire	28
3. Levée de la dégénérescence	28
4. Blindage et déblindage (dû à l'environnement électronique)	29
5. Groupes de proton et protons équivalents	31
6. Déplacement chimique	31
7. Multiplicité des signaux (règle des (n+1)-uplets)	32
8. Expérimental	34
8.1. Allure d'un spectre RMN	34
8.2. Courbe d'intégration	35
8.3. Méthode d'analyse d'un spectre de RMN (Lecture d'un spectre RMN)	35
9. Exemple d'application	36
Bibliographie	37

Avant propos

Ce cours est destiné aux étudiants Licence (L3 filière : chimie, spécialité chimie analytique) conformément au programme du module méthodes d'analyse (UEF06 (L3S6)). Il s'appuie sur un texte clair et concis, illustré d'un bon nombre de schémas et figures didactiques.

A la fin de ce cours, des séries avec leur solutions intégrales ont été présentées d'une manière simple et claire.

Introduction aux méthodes spectrales

Introduction

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

1. Types de spectroscopie

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

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

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

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

2. Interactions radiatives typiques

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

2.1. Absorption

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

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

2.1.1. Absorption atomique

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

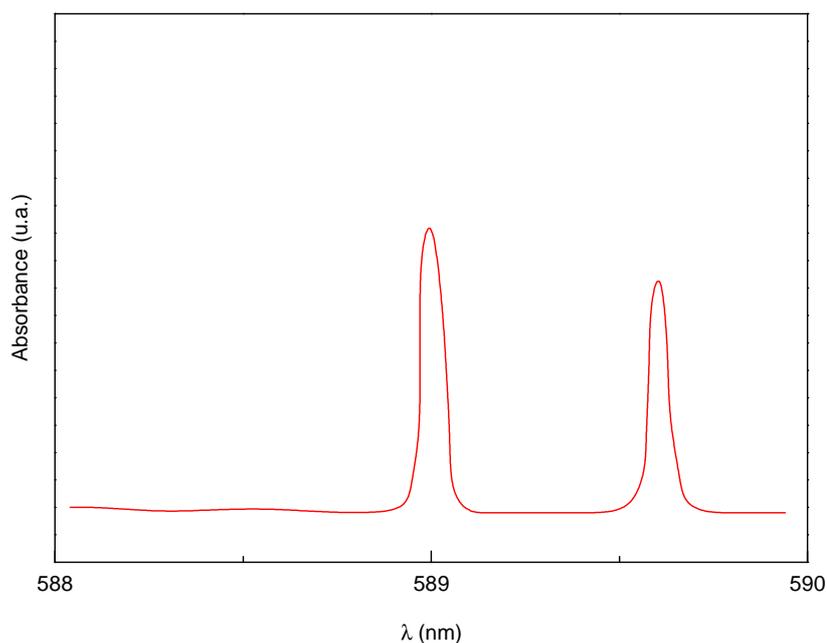


Fig.1. Spectre d'absorption du sodium gazeux (vapeur).

2.1.2. Absorption moléculaire

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

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

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

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

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

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

2.2. Emission

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

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

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

2.3. Diffusion

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

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

3. Notion de spectre (graphique)

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

Chaque composé a un spectre unique de sorte d'une empreinte digitale.

3.1. Types de spectres

3.1.1. Spectres continus

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

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

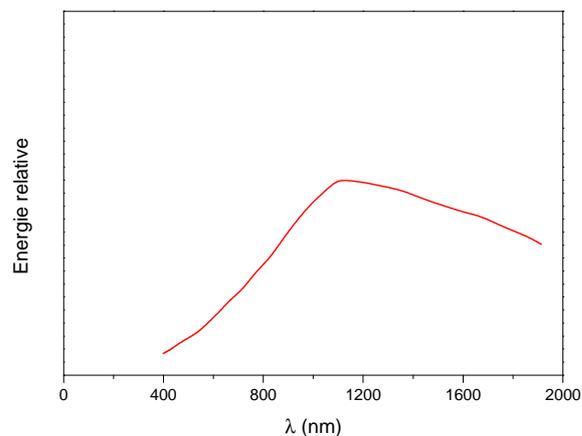


Fig.2. Courbe d'émission d'une lampe de tungstène portée à 300 K.

3.1.2. Spectres de raies

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

3.1.3. Spectres de bandes

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

4. Transitions énergétiques

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

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

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

- Rotation ;
- Vibration ;
- Electronique.

Trois types de transitions peuvent être envisagés :

a) Seul le nombre quantique J de rotation varie (il s'agit d'une transition de rotation pure, sa fréquence se situe dans les microondes ou l'infrarouge lointain ;

b) Le nombre quantique V de vibration peut également varier (il s'agit d'une transition vibrationnelle. Sa fréquence se situe dans l'infrarouge ;

c) Le nombre quantique électronique peut aussi varier (il s'agit alors d'une transition électronique). Sa fréquence se situe dans le visible ou l'ultraviolet.

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

5. Spectre électromagnétique

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

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

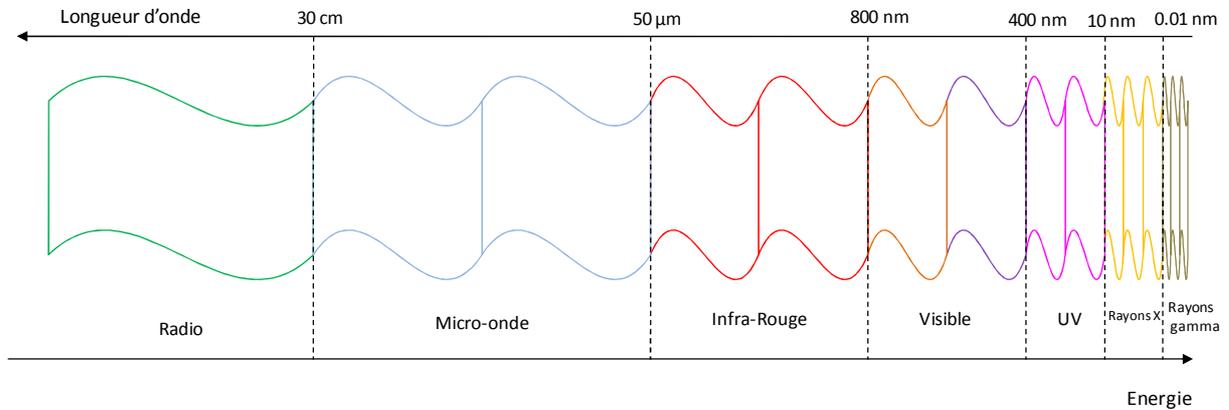


Fig.3. Spectre électromagnétique.

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

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

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

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

6. Onde monochromatique ou polychromatique

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

*Spectroscopie
d'absorption UV-Vis*

Introduction

L'absorption de photons par les atomes à l'état fondamental est un phénomène bien connu et est exploité dans la majorité des analyses quantitatives et qualitatives (surtout pour le dosage des éléments). L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation de solution d'éléments est nécessaire (dissolution de l'élément).

1. Niveaux énergétique des atomes

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

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

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

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

2. Transitions électroniques

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

3. Principe

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

4. Source lumineuse

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

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



Fig.4. Lampe à cathode creuse (cathode en cuivre).

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

5. Atomisation

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

5.1. Atomisation à flamme

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

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

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

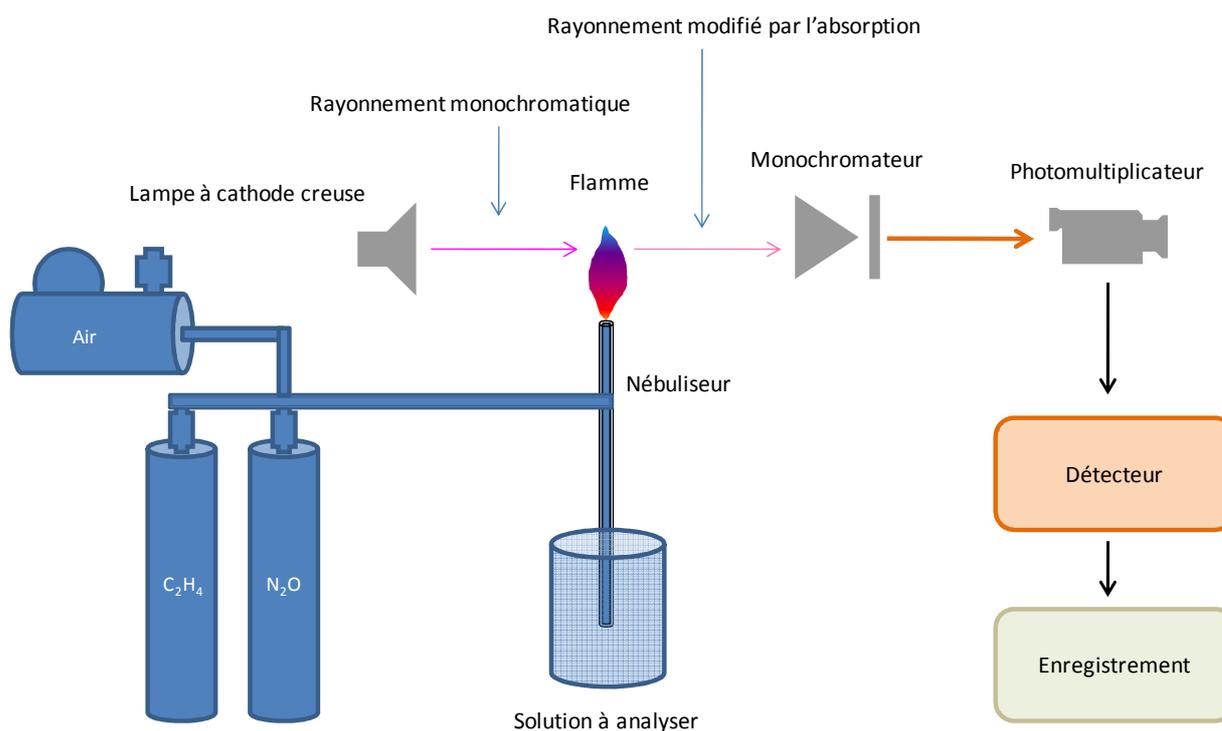


Fig.5. Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

5.2. Atomisation à four en graphite (thermoélectrique)

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

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



Fig.6. Photo d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme (Shimadzu 6800) et équipé d'un four en graphite.

6. Procédure expérimentale

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

7. Application

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

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

Spectrométrie de masse

Introduction

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

1. Principe

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

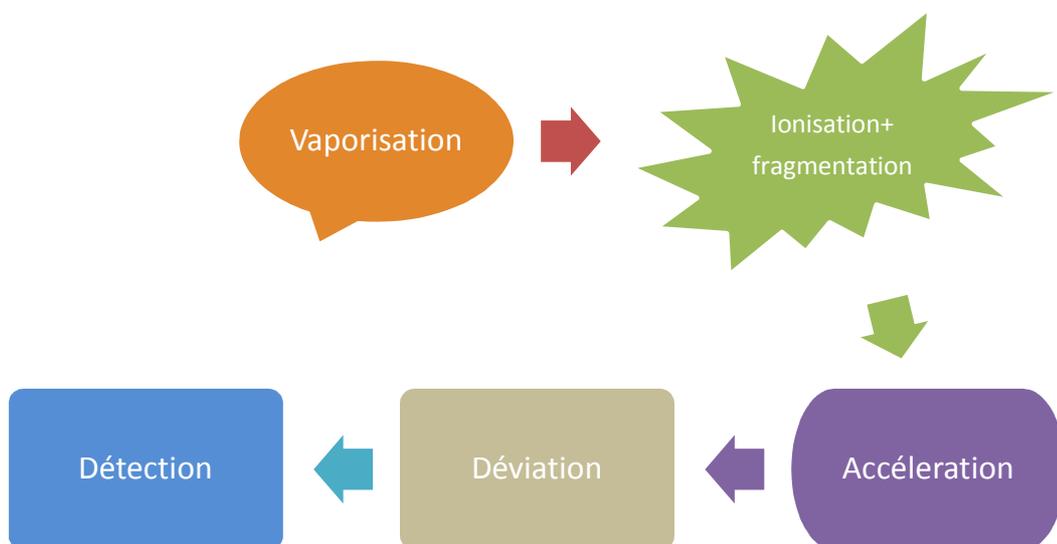
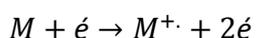


Fig.7. Phénomènes de spectrométrie de masse en séquence.

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



2. Terminologie en séquence

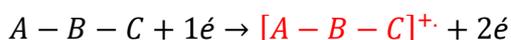
2.1. Vaporisation

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

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

2.2. Ionisation (électronique)

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



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

2.2.1. Fragmentation

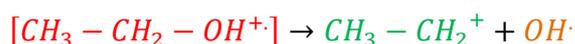
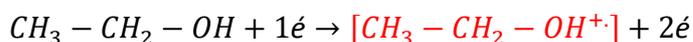
L'ion moléculaire subit une fragmentation en donnant des ions, radicaux ou molécules neutres.



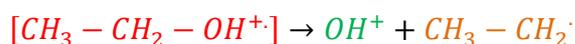
Ou



Exemple



Ou



☞ Le détecteur ne détecte que les espèces chargées.

2.3. Accélération

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

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

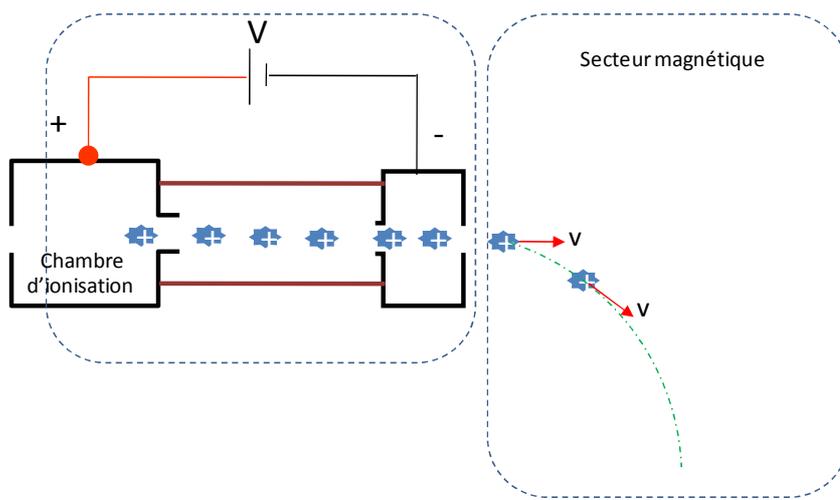


Fig.8. Accélération et déviation des ions (fragments).

2.4. Déviation (déflexion)

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

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

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

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

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

De (1) et (2) :

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

2.5. Détection

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

3. Expérimental

Comme nous avons déjà parlé, un spectromètre de masse est composé essentiellement d'un compartiment d'introduction des échantillons, chambre d'ionisation, secteur électrique, secteur magnétique, détecteur et équipement informatique comme le montre la Fig.30.

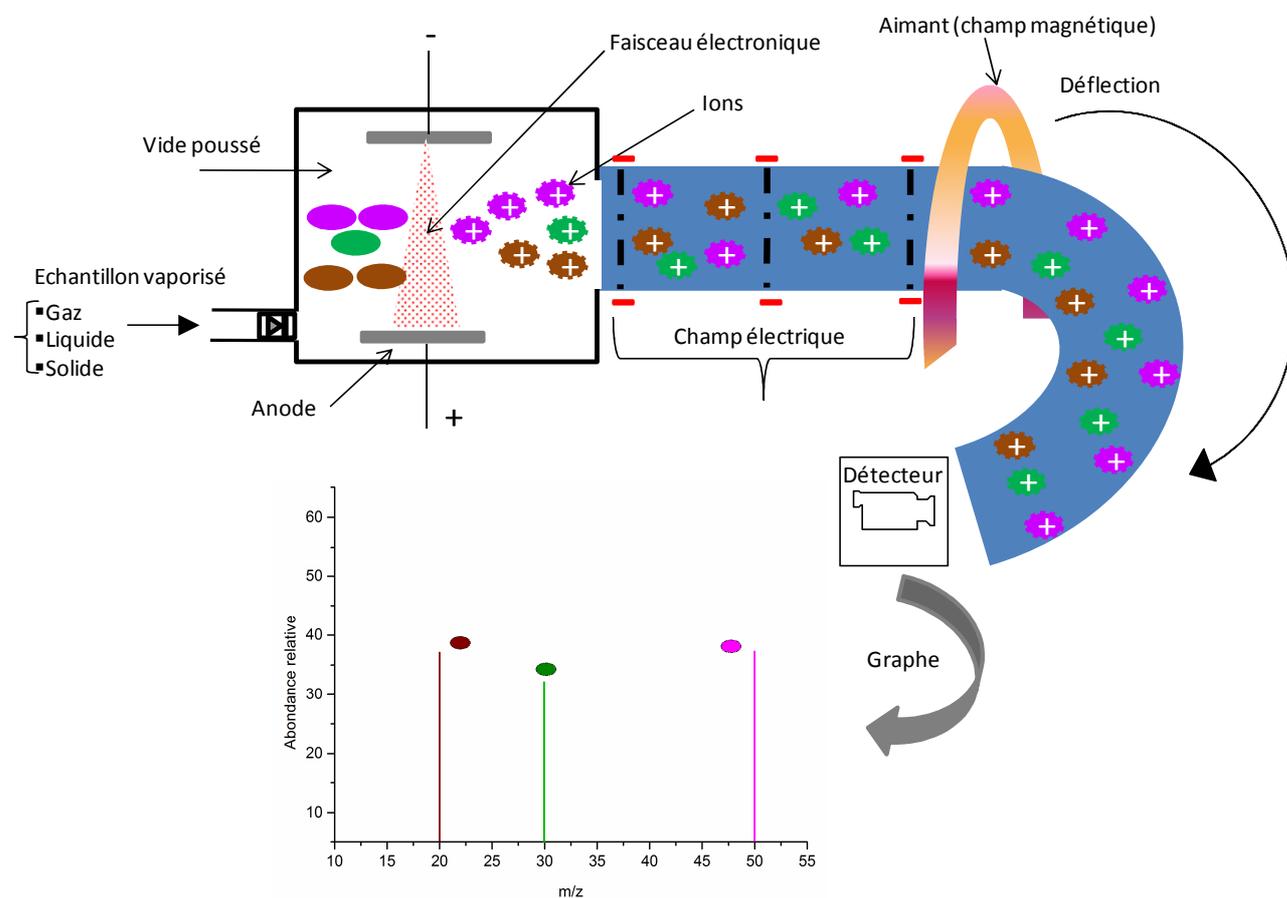


Fig.9. Représentation schématique d'un spectromètre de masse.

4. Abondances naturelles de certains nucléides

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

5. Spectre de masse

Un spectre de masse est une représentation graphique sous forme de pics (lignes verticales) comme le montre la Fig.31.

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

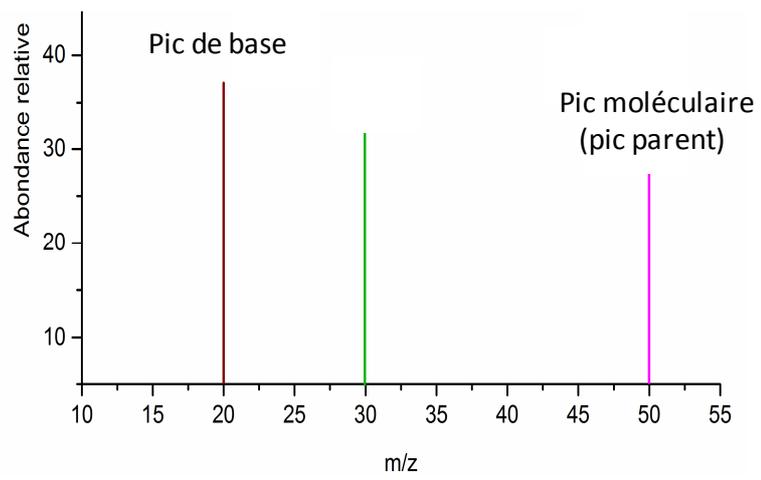


Fig.10. Spectre de masse (spectre typique).

Résonance magnétique nucléaire du proton

Introduction

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

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

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

1. Principe

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

❖ Analogie

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

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

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

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

2. Spin nucléaire

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

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

$$\mu = \gamma P$$

Gamma : gyromagnétique du spin nucléaire

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

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

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

3. Levée de la dégénérescence

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

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

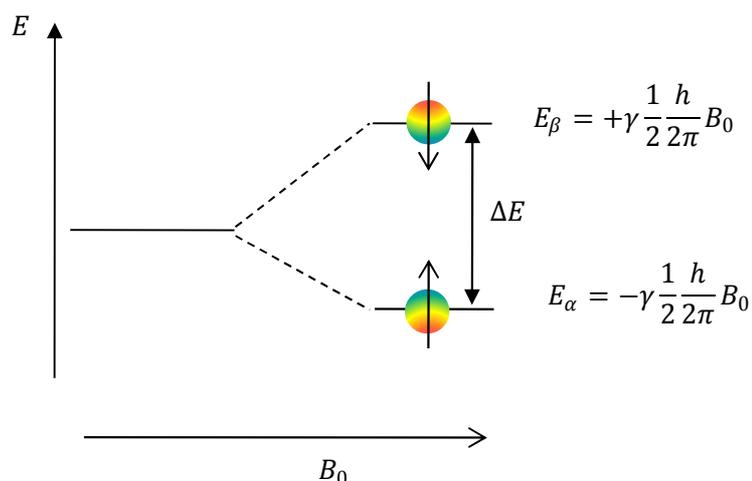


Fig.11. Couplage spin-champ magnétique.

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

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

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

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

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

ν_0 est la fréquence que doit avoir l'onde électromagnétique (radio) pour qu'il y ait transition de niveau énergétique alfa vers beta (excitation). Cette fréquence est appelée fréquence de résonance (absorption) ou fréquence de **Larmor**.

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

Généralement, au sein d'une molécule, chaque atome (noyau) se trouve dans un environnement rapproché qui lui est propre si bien que la valeur du champ extérieur atteignant son noyau lui est spécifique, à moins qu'il y ait des éléments de symétrie particuliers dans la molécule. Ces variations locales de champ appliqué ont pour origine les électrons des liaisons

qui par leur circulations créent un très faible champ induit qui s'oppose au champ extérieur appliqué. Cet effet d'écran magnétique, appelé « blindage » conduit à un décalage de la fréquence de résonance par rapport à celle qu'on aurait observé pour le même noyau s'il était dans le vide (isolé).

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

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

B_{eff} est le champ effectif atteignant le noyau

δ est supérieur à zéro

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

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

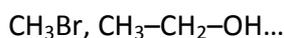
Un groupement attracteur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton diminuera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs faibles (fréquences plus élevées). Par contre un groupement donneur d'électrons sur un carbone voisin de celui sur lequel est fixé le proton augmentera la densité électronique ou le blindage et provoquera la résonance du proton vers les champs forts (fréquences plus basses).

Le remplacement progressif des hydrogène du méthane par des chlore fait se déplacer la fréquence d'absorption parce que le chlore a tendance à faire diminuer la densité électronique des atomes d'hydrogène.

5. Groupes de proton et protons équivalents

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

Exemple 1:



Exemple 2 :



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

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

6. Déplacement chimique

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

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

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

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

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

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

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

Exemple

- ✓ Le déplacement chimique d'un proton dans un environnement R-CHO se situe autour de 9,5 à 11 ppm. La proximité de liaisons doubles entraîne aussi une augmentation du déplacement chimique d'un proton.
- ✓ Les protons du benzène (C₆H₆) ont un déplacement chimique autour de 7,3 ppm.

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

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

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

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant pour voisins n protons équivalents voisins (non équivalents au groupe) présente un signal de résonance constitué de (n+1) pics appelé multiplet (voir Fig.33). Aucun voisin donne un singulet, un voisin donne un doublet, deux voisins un triplet, etc.

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

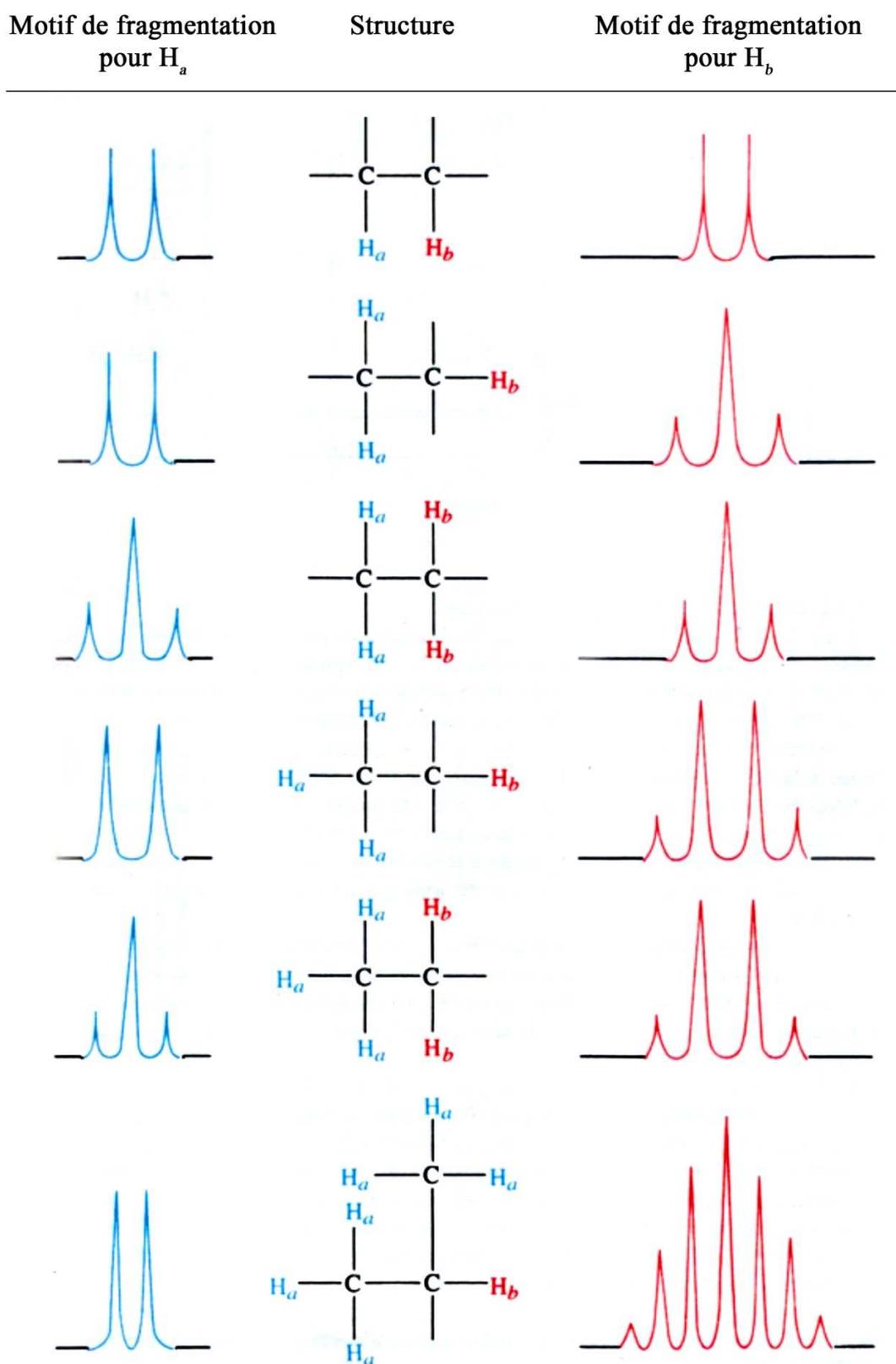


Fig.12. Démultiplication des signaux de certaines structures.

8. Expérimental

L'étude RMN nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectrophotomètre RMN. La Fig.34 représente le schéma de principe d'un spectrophotomètre RMN. Il est constitué d'un aimant, d'un générateur radio, compartiment d'échantillonnage, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement.

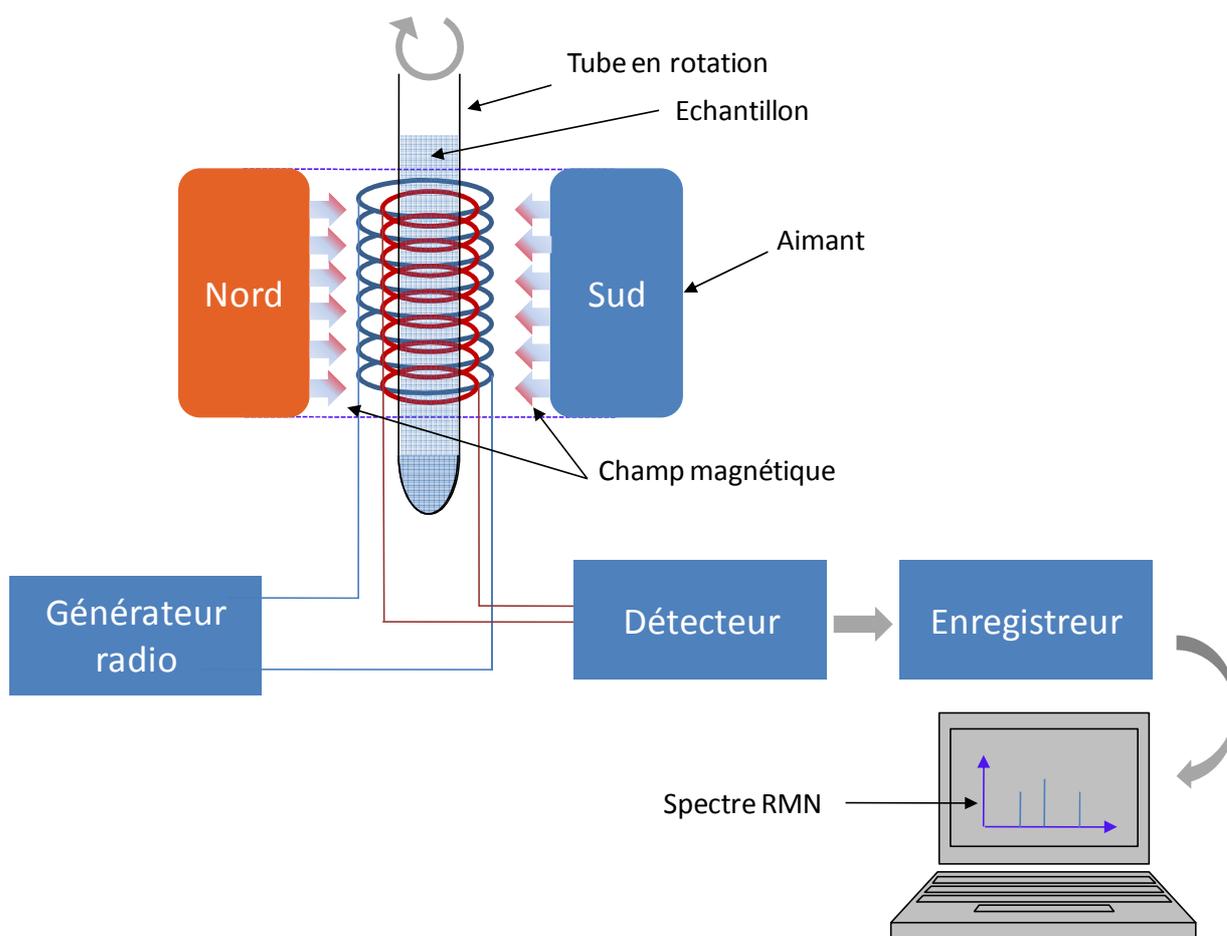


Fig.13. Schéma d'un spectromètre RMN.

8.1. Allure d'un spectre RMN

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

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

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

Remarques

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

8.2. Courbe d'intégration

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

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

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

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

2. Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.

3. Analyser la multiplicité de chaque signal pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.

4. Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques pour vérifier la formule de la molécule.

9. Exemple d'application

La Fig.35 présente le spectre RMNH du 2-méthylbut-1-ène. Il est constitué de quatre raies ; singulet, quadruplet, singulet et triplet.

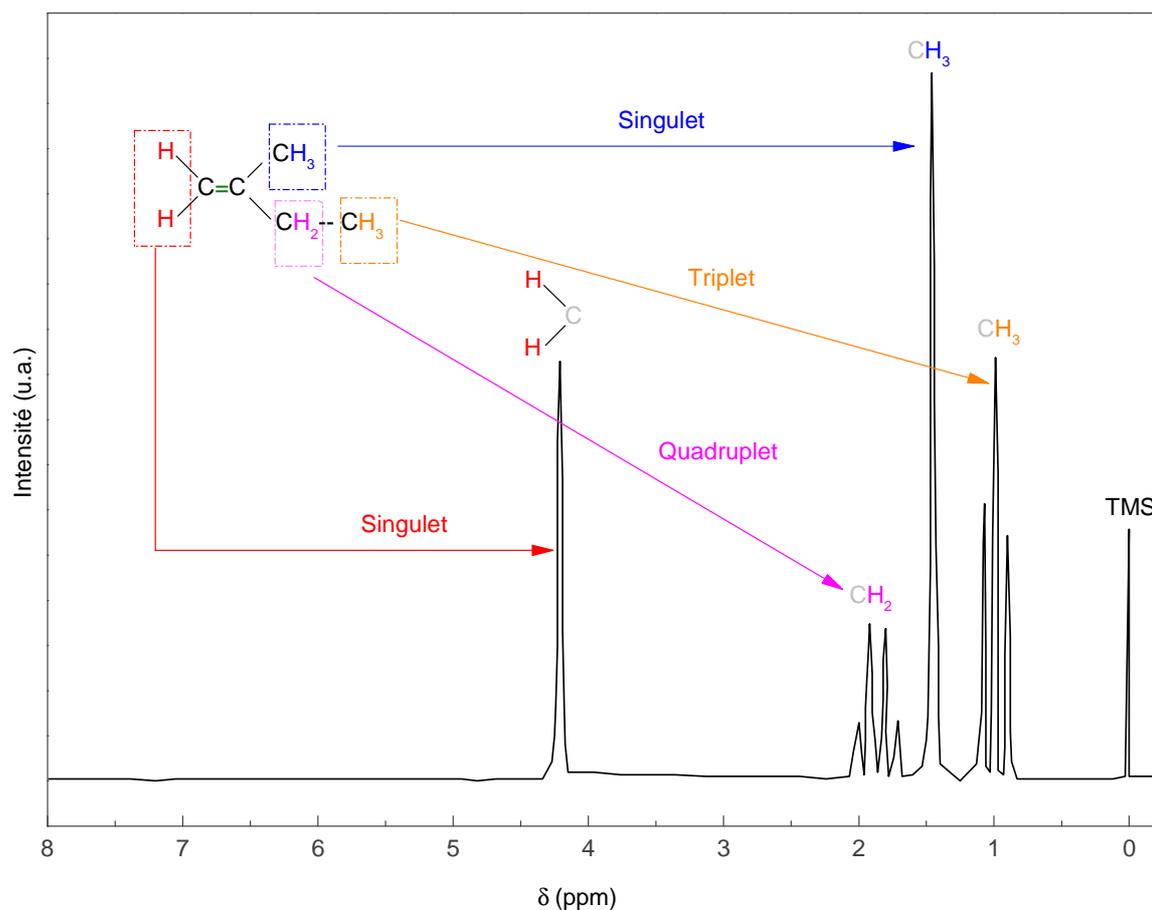


Fig.14. Spectre RMNH du 2-méthylbut-1-ène.

Bibliographie

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

Exercice 1

Etablir toutes les possibilités de fragmentation de la molécule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

Exercice 2

Un alcane présente un signal de M^+ à $m/z = 114$. Quelle est sa formule moléculaire brute?

Exercice 3

Le brome naturel (élément brome) est constitué de deux isotopes: ^{79}Br (50,54% et 78,9183 g/mol) et ^{81}Br (49,46% et 80,9163 g/mol).

- Déterminer la masse molaire du brome naturel.

Exercice 4

L'uranium naturel est essentiellement constitué d'uranium 238 et d'uranium 235 (radioactif).

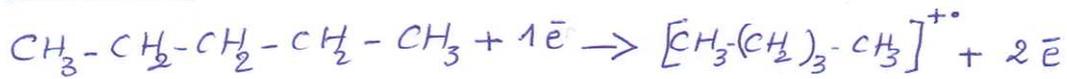
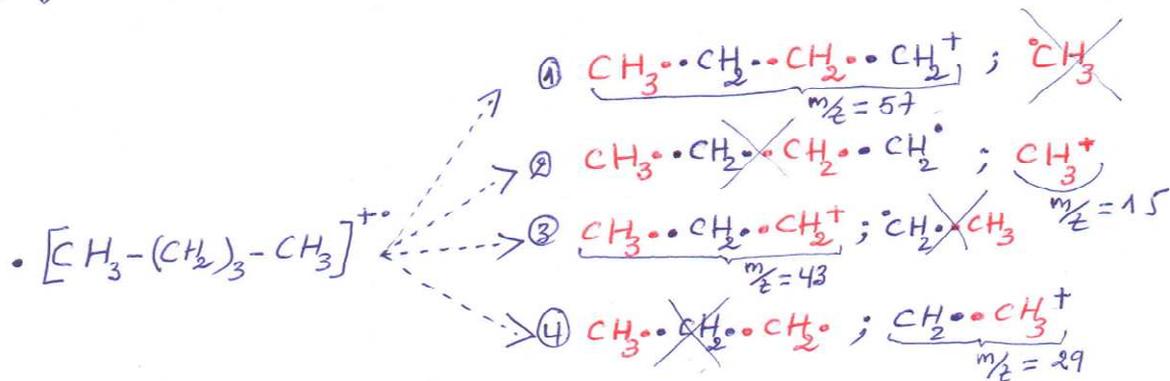
- Calculer les abondances relatives de ces deux isotopes.

Données : $M\{\text{U}(238)\} = 238,0508$, $M\{\text{U}(235)\} = 235,0439$, $M\{\text{U}(\text{naturel})\} = 238,039$ g/mol.

Exercice 5

Un faisceau composé d'ions $^6_3\text{Li}^+$ et $^7_3\text{Li}^+$ est accéléré dans un spectromètre de masse par une différence de potentiel (ddp) égale à 5000 volts.

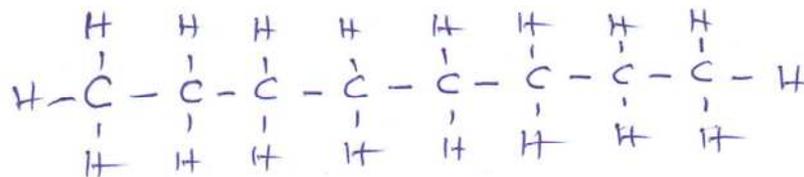
1. Calculer l'énergie cinétique commune aux deux particules (ions) ainsi que leur vitesse lorsqu'elles pénètrent dans un champ magnétique d'induction B égale à 0.2 Tesla.
2. Calculer les rayons des trajectoires de ces deux isotopes (ions).

EX. 11) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; pentaneionisation :fragmentation :EX. 2

$$\text{Alcane} \Rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \Rightarrow 12n + 2n + 2 = 114$$

$$14n = 112$$

$$n = 8$$



EX. 3.

* La masse molaire du brome naturel

$$M_{\text{Br}} = \frac{M(^{79}\text{Br}) \times A + M(^{81}\text{Br}) \times A}{100}$$

$$= \frac{78,9183 \times 50,54 + 80,9163 \times 49,46}{100}$$

$$M_{\text{Br}} = 79,9 \text{ g/mol}$$

EX. 51) E_c des deux particules:

$$E_c(\bar{e}) \longrightarrow ? \longrightarrow \text{ions}$$

$$E_c = q \times V \quad q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 1,6 \times 10^{-19} \times 5000 \quad V = 5000 \text{ V}$$

$E_c = 8 \times 10^{-16} \text{ Joule}$ apportées par un faisceau d'électrons \longrightarrow
particules: ${}^6_3\text{Li}^+$ et ${}^7_3\text{Li}^+$

$$E_c({}^6_3\text{Li}^+) = \overbrace{q \times V}^{\text{es}} = \overbrace{\frac{1}{2} m v^2}^{\text{particules}} \Rightarrow v({}^6_3\text{Li}^+) = \sqrt{\frac{2 E_c}{m}}$$

$$E_c({}^6_3\text{Li}^+) = \sqrt{\frac{2 \times 8 \times 10^{-16}}{6 \times 1,67 \times 10^{-27}}} = 3,99 \times 10^5 \text{ m/s}$$

$$\hookrightarrow m_{\text{atome}} = A \times m_p \text{ (protons)} \quad M_{\text{element}} = m_{\text{atome}} \times \checkmark$$

$$\bullet v_{3L_i^0} = \sqrt{\frac{2 \times 8 \times 10^{-16}}{7 \times 1,67 \times 10^{-27}}} = 3,7 \times 10^5 \text{ m/s}$$

donc

$$v \rightarrow \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{6} \\ \rightarrow \text{3L}_i^0 = 3,7 \times 10^5 \text{ m/s} \\ \downarrow \\ \rightarrow \text{3L}_i^0 = 3,99 \times 10^5 \text{ m/s} \end{array}$$

(5)

2) $r_{6L_i^0} = ?$ / $r_{7L_i^0} = ?$

$$v = \frac{z \times B \times r}{m} \Rightarrow r = \frac{m \times v}{z \times B} \quad (\text{على طرفي نصف دائرة})$$

A.N

$$r_{6L_i^0} = \frac{6 \times 1,66 \times 3,99 \times 10^5}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,2} = 0,1245 \text{ m}$$

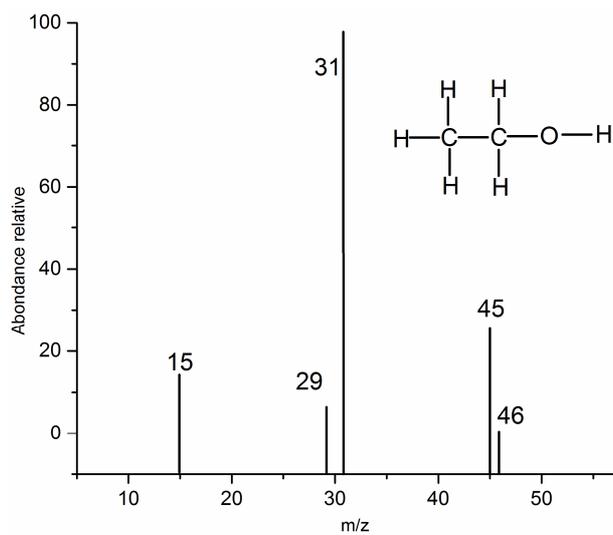
$$= 12,45 \text{ cm}$$

$$r_{7L_i^0} = \frac{7 \times 1,66 \times 3,7 \times 10^5}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,2} = 0,1351 \text{ m}$$

$$= 13,51 \text{ cm}$$

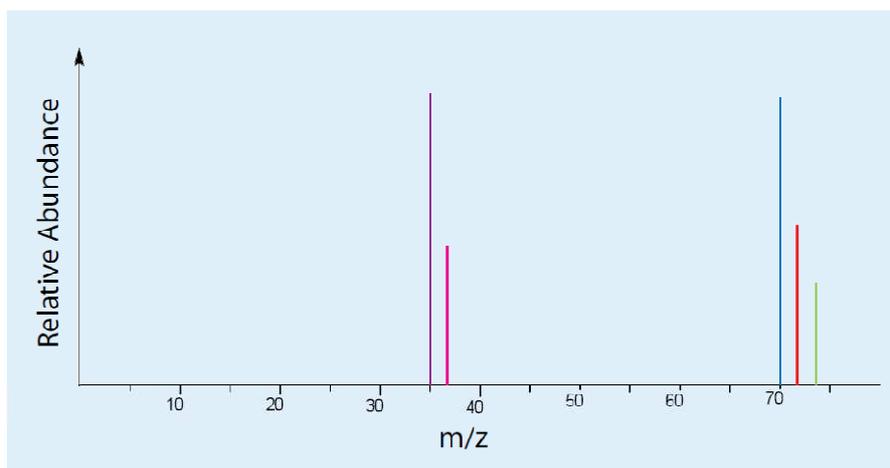
Exercice 1

Interpréter le spectre de masse de l'éthanol.



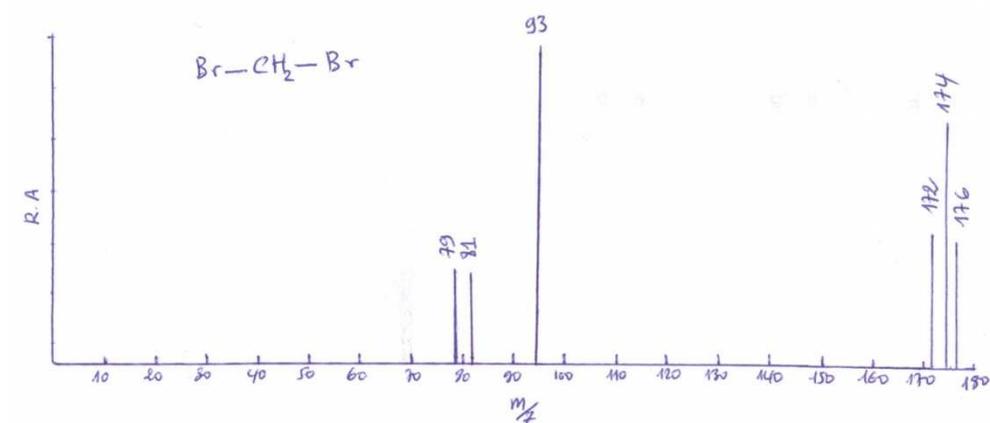
Exercice 2

➤ Interpréter le spectre de masse du Cl_2 :



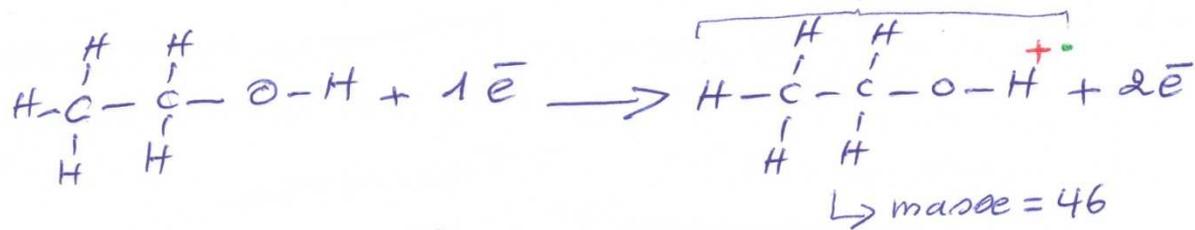
Exercice 3

Interpréter le spectre de masse suivant :

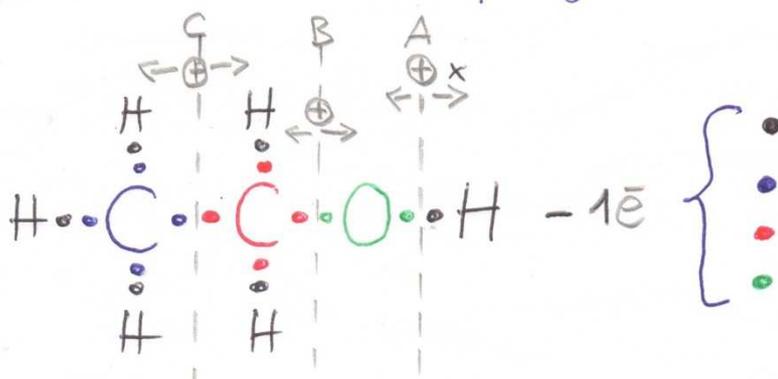


EX. 1

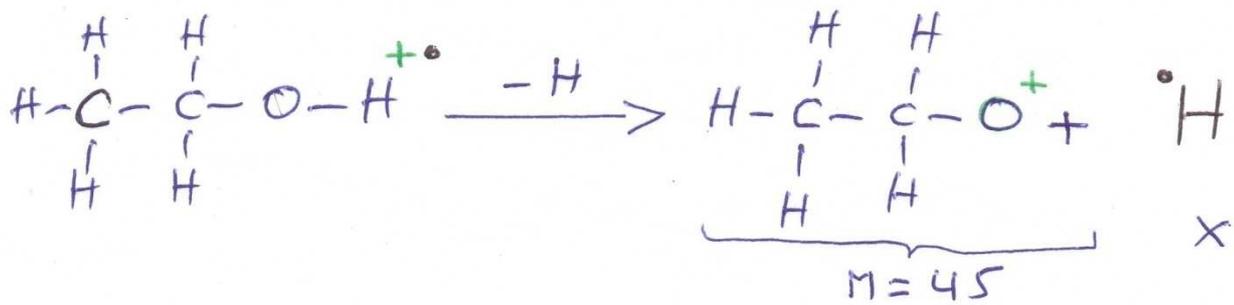
• Ionisation \rightarrow ion moléculaire $\rightarrow (M^{+\bullet})$



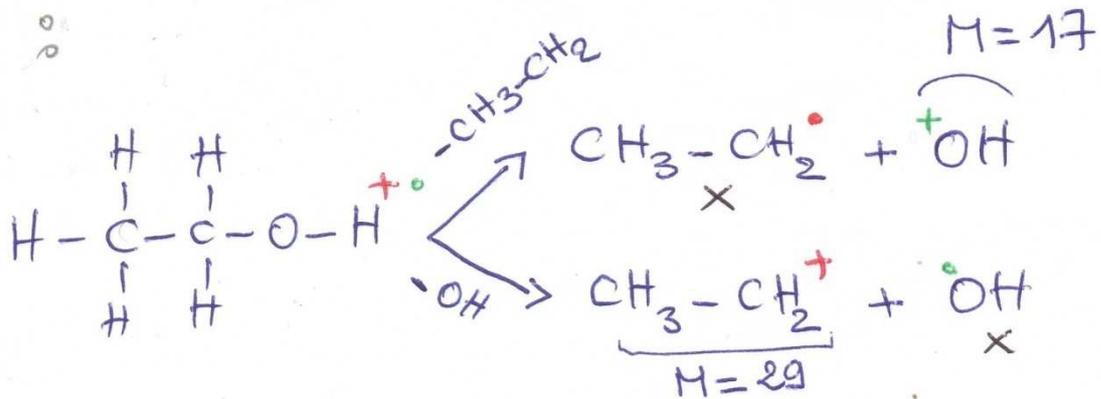
• Fragmentation \rightarrow # fragments

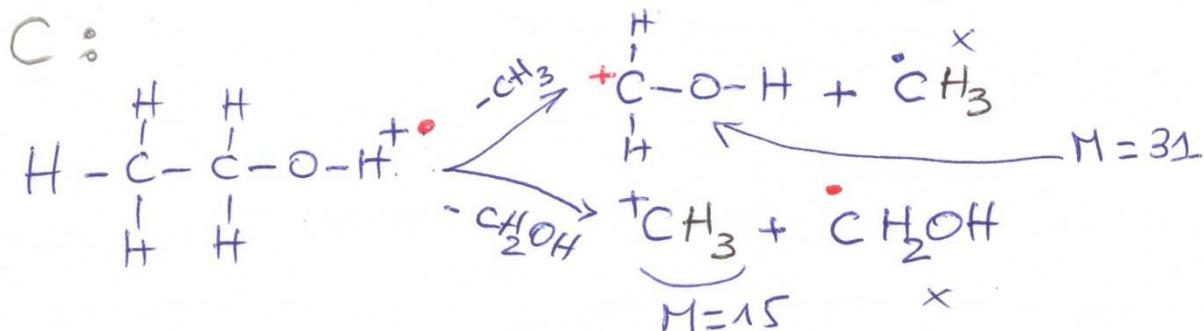


A :



B :





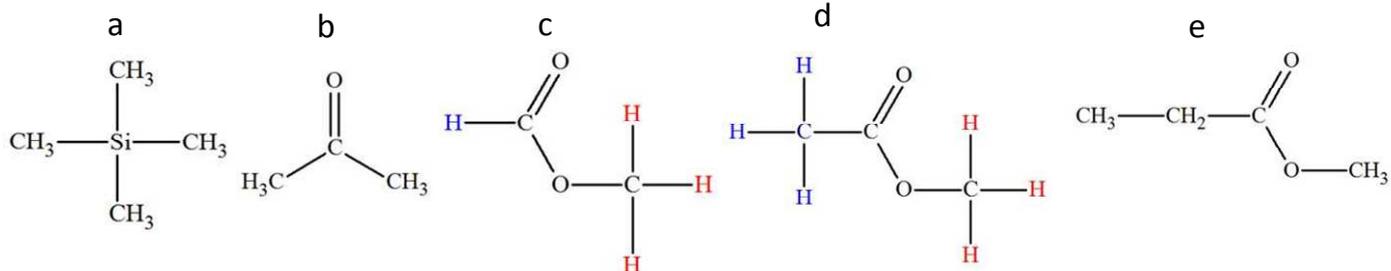
Masse	Fragment
15	CH_3^+
29	C_2H_5^+
31	CH_3O^+ <i>le + stable</i>
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$
46	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^{\bullet+}$ <i>le - stable</i>

Autres fragments
(Réarrangements)



Exercice 1

- Combien de groupes de protons différents dans chaque 'une des molécules suivantes.
- Prédire le nombre de signaux qui seront observés sur le spectre RMNH pour chaque molécule.



Exercice 2

La figure ci-dessous représente le spectre RMNH de bromure d'éthyle ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$), enregistré à 60 MHz avec le TMS comme référence.

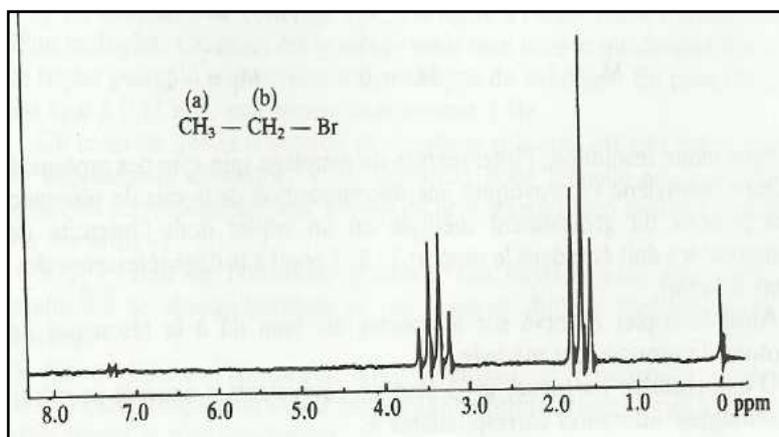
- Interpréter l'apparition du triplet et du quadruplet et justifier leurs attributions respectivement au groupement méthyle et méthylène.

2.

a) Evaluer à partir du spectre les déplacements chimiques δ (CH_3) et δ (CH_2) par rapport au TMS.

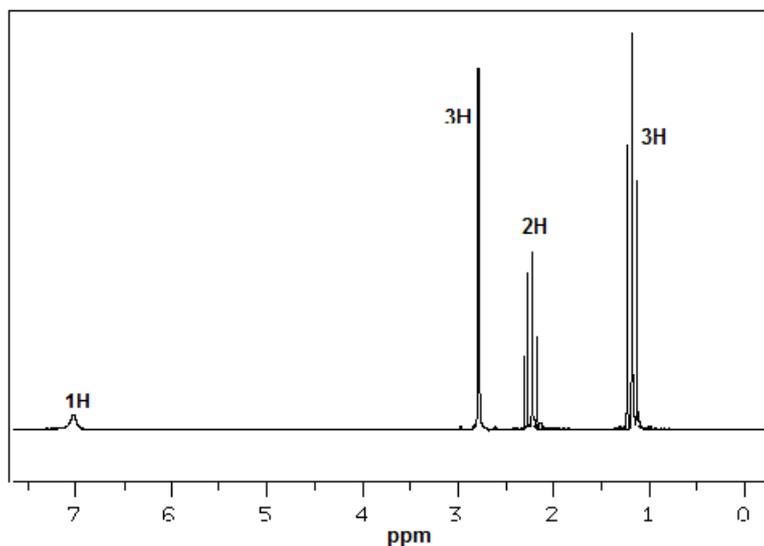
b) Convertir ces déplacements chimiques en unités de fréquence.

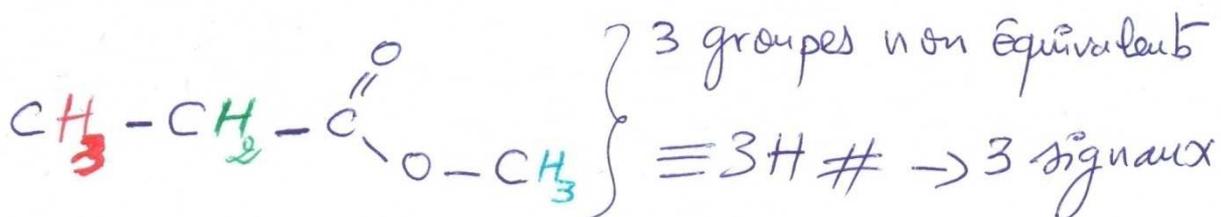
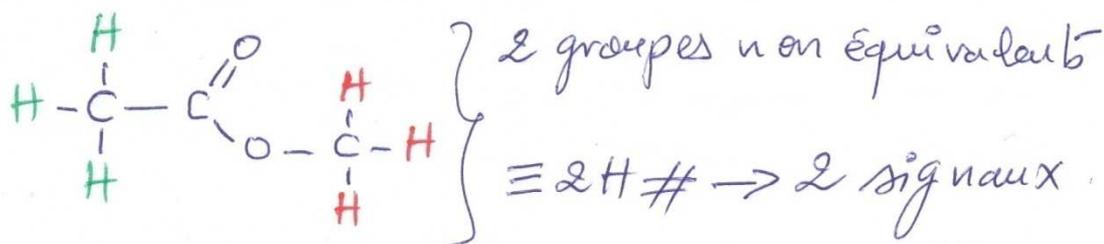
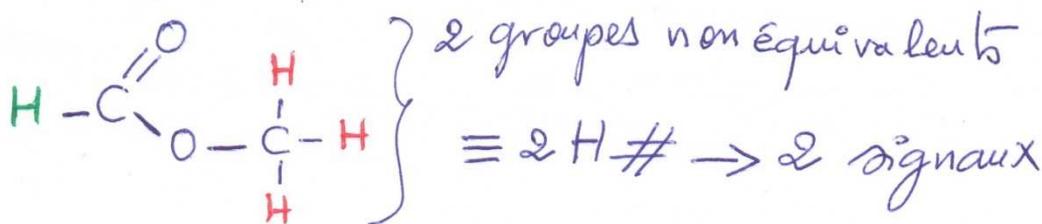
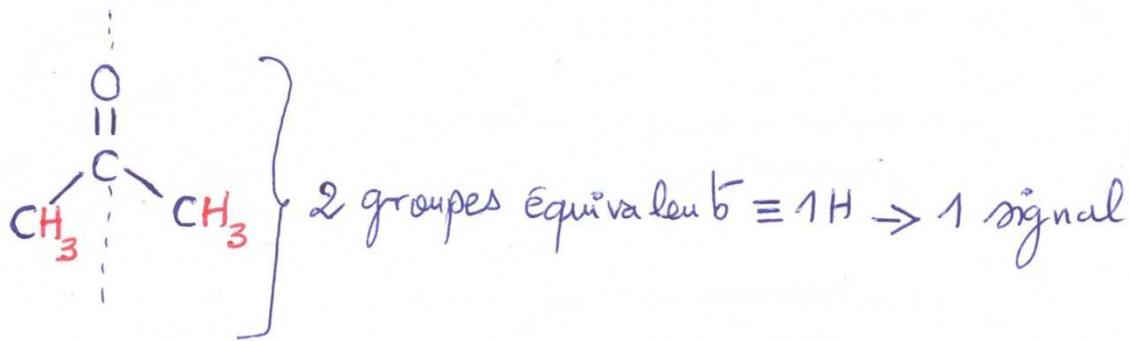
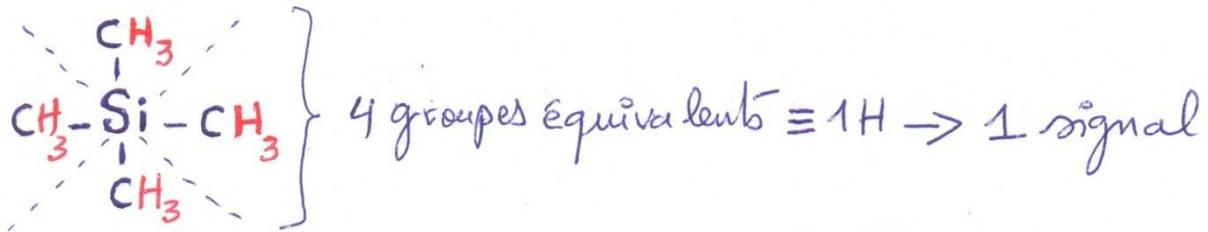
3. On considère la série $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$ et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{I}$. Prévoir comment doit varier le spectre du groupement éthyle et en particulier δ (CH_3) et δ (CH_2) lorsque l'on passe du composé fluoré au composé iodé.

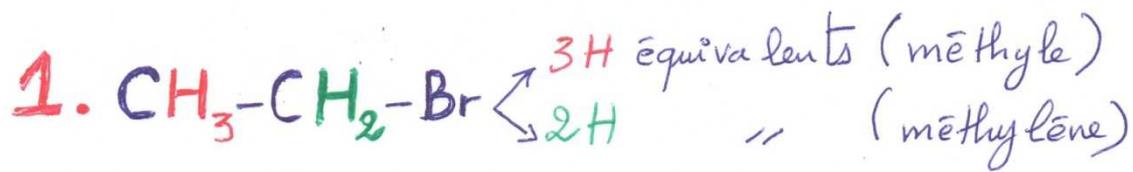


Exercice 3

Interpréter le spectre RMNH du N-méthylpropanamide ($\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_3$) présenté ci-après.



EX.1

EX.2

le spectre RMN doit être composé de 2 raies bien distinctes.

triplet \rightarrow Résonance des protons du groupement méthyle.

quadruplet \rightarrow Résonance des protons du groupement méthylène.

2.

a) $\delta_{\text{CH}_3} = 1,67 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 3,4 \text{ ppm}$

b)
$$\delta = \frac{\nu_{(\text{sub})} - \nu_{(\text{ref})}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad [\text{ppm}]$$

$\nu_0 = 60 \text{ MHz} = 60 \times 10^6 \text{ Hz}$

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

- a et b sont couplés

a \rightarrow triplet (2+1)

b \rightarrow quadruplet (3+1)

- N-H ne se couple pas :

c \rightarrow singulet

d \rightarrow singulet

a \rightarrow $\delta = 1,2$ ppm

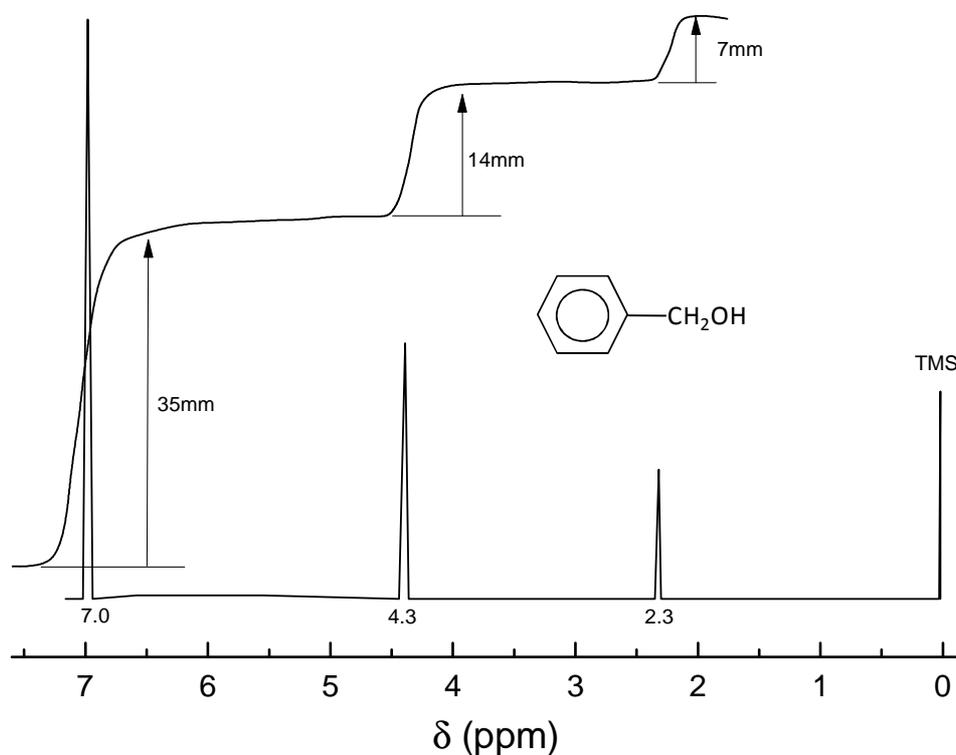
b \rightarrow $\delta = 2,2$ ppm

c \rightarrow $\delta = 7,0$ ppm

d \rightarrow $\delta = 2,8$ ppm

Exercice 1

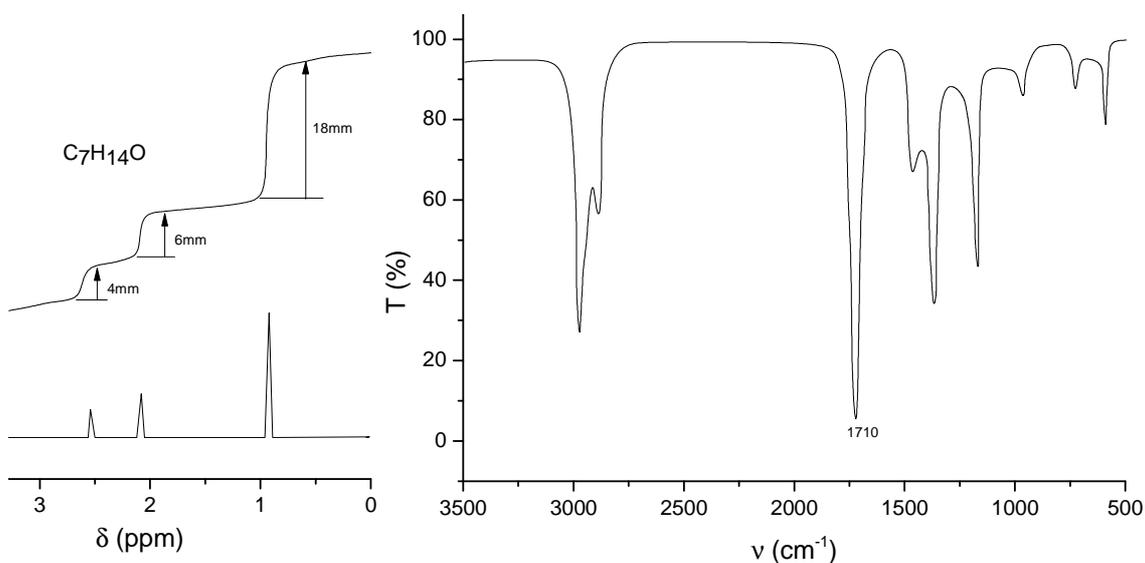
Déterminer le nombre n (atomes d'hydrogène) responsable de chaque signal dans le spectre RMNH ci-après.



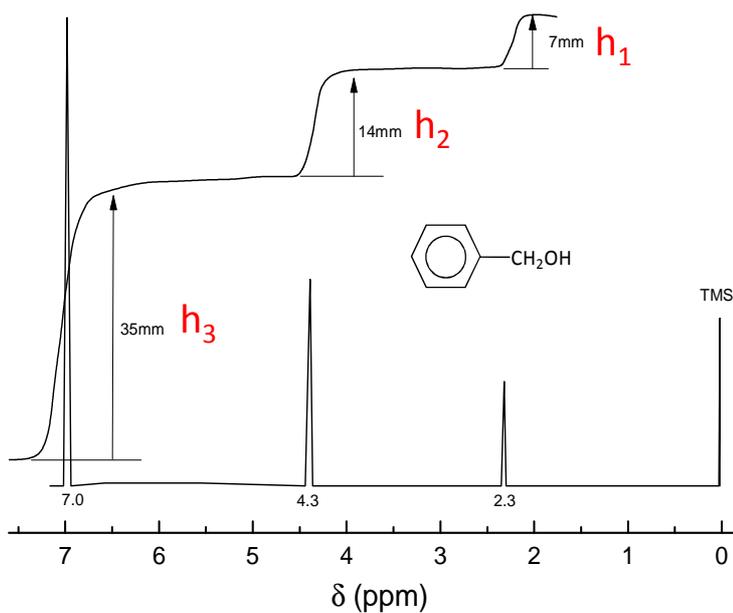
Exercice 2

On considère une molécule de formule brute $C_7H_{14}O$. On examine son spectre IR, puis on examine son spectre RMN représentés ci-dessous.

Déduire sa formule semi-développée.



Ex.1



$$n = \frac{h}{H} \times N$$

n: nombre d'atomes d'hydrogène responsables d'un pic

h : hauteur du palier étudié

H : hauteur totale de la courbe d'intégration

N : le nombre de protons total de la molécule

$$H = h_1 + h_2 + h_3 = 7 + 14 + 35 = 56 \text{ mm}$$

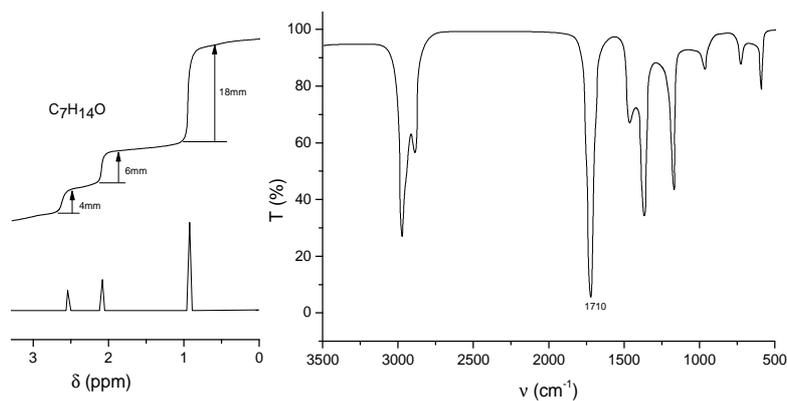
$$N = 8$$

$$n_1 = \frac{h_1}{H} \times N = \frac{7}{56} \times 8 = 1 \text{ proton de OH}$$

$$n_2 = \frac{h_2}{H} \times N = \frac{14}{56} \times 8 = 2 \text{ protons de CH}_2$$

$$n_3 = \frac{h_3}{H} \times N = \frac{35}{56} \times 8 = 5 \text{ protons de aromatiques}$$

EX.2



- Spectre IR
- on déduit que cette molécule porte une fonction cétone.

Spectre RMN

- **Courbe intégrale:**
 - $H=28\text{mm}$
 - $14/28 = 0,5\text{H}$ 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.

- - Spectre RMN:
 - courbe intégrale:
 - La somme des hauteurs des "marches" a+b+c donne 28mm qui correspondent à 14H (dédduit 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 $4 \times 0,5 = 2\text{H}$
-
- Conclusion:
 - En regroupant ces renseignements on trouve que la molécule de formule brute $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ a comme formule
 - semi-développée:

