

**METHODES SPECTROSCOPIQUES
D'ANALYSE**

SOMMAIRE

INTRODUCTION	03
---------------------------	----

CHAPITRE I

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DE L'ULTRAVIOLET ET DU

VISIBLE	04
II. 1. Domaine spectral UV-Vis et l'origine des absorptions.....	04
II. 2. Spectre UV-Vis.....	06
II. 3. Transitions électroniques des composés organiques.....	06
II. 4. Groupements chromophores.....	08
II. 5. Analyse quantitative-loi de Beer-Lambert.....	12
II. 6. Méthodes utilisées en analyse quantitative.....	13

CHAPITRE II

SPECTROMETRIE DU PROCHE ET MOYEN INFRAROUGE..... 14 |

III. 1. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge.....	14
III. 2. Présentation des absorptions dans l'infrarouge.....	15
III. 3. Bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge.....	16
III. 4. Bandes caractéristiques des composés organiques.....	20

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 25 |

IV. 1. Interaction spin /champ magnétique pour un noyau.....	25
IV. 2. Théorie de Bloch pour un noyau dont $I = 1/2$	27
IV. 3. Principe de l'obtention du spectre par RMN	28
IV.4. Déplacements chimiques.....	29
IV. 5. Noyaux Blindés et déblindés.....	30
IV. 6. Facteurs affectant les déplacements chimiques.....	33

IV.7. Structure hyperfine - couplages spin-spin.....	34
--	----

CHAPITRE IV

SPECTROMETRIE DE MASSE.....	37
V. 1. Principe de base.....	37
V. 2. Spectre de masse.....	37
IV.2. Applications.....	38
Annexe.....	39

CHAPITRE V

NOTIONS DE STRUCTURE ET DE SPECTROSCOPIE ATOMIQUE.....	44
I. Structures électroniques des atomes	44
I. 2. Spectroscopie atomique.....	45
I. 2. 3. Nombres quantiques	48
I. 3. Spectres optiques.....	51
I. 3. 1. Etude du spectre optique d'un atome alcalin.....	51
I. 4. Spectroscopie d'absorption atomique et émission de flamme.....	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59

INTRODUCTION

Ce manuel est particulièrement destiné aux étudiants de troisième année LMD chimie analytique. Il est destiné à donner un ensemble de connaissances de base sur les méthodes les plus souvent rencontrées actuellement en analyse chimique, qualitative, quantitative et structurale, dans des secteurs aussi variés que constituent les industries chimiques, pharmaceutiques, ainsi que ceux de l'environnement.

Nous commençons ce cours (partie 1) par l'étude des méthodes d'analyses spectroscopiques à savoir :

- la spectrométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible UV-VIS
- la spectrométrie du proche et moyen infrarouge IR
- la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN
- la spectroscopie de masse.

Dans la partie 2 nous décrivons les généralités sur la structure électronique des atomes, nombres quantiques atomiques et la spectroscopie atomique et optique

CHAPITRE I
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DE L'ULTRAVIOLET ET DU VISIBLE
(UV-VIS)

II. Introduction

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'« UV-Visible », parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de concentration qui découlent de la loi de Beer- Lambert ont donné naissance à la méthode connue sous le terme général de colorimétrie. Celle-ci s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le visible mais aussi à tous ceux qui conduisent au moyen d'un réactif spécifique à un dérivé permettant une mesure d'absorbance. Les mesures d'absorption peuvent se faire avec tout un choix d'appareils qui vont des comparateurs de couleurs et autres colorimètres visuels simples, aux spectrophotomètres automatiques adaptés à l'analyse multi composants.

II. 1. Domaine spectral UV-Vis et l'origine des absorptions

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400 nm), visible (400-700 nm) et très proche infrarouge (700-1100 nm). La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm. L'absorption lumineuse a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon. Ainsi lorsqu'une molécule isolée absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels. Il y a alors modification de son énergie électronique (E_{elec}), l'une des trois composantes avec l'énergie de rotation (E_{rot}) et l'énergie de vibration (E_{vib}) de l'énergie totale de la molécule.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$$

Pour une transition électronique, il faut alors :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{elec}}$$

Les différences en énergie entre les différents états sont, dans l'ordre :

$$\Delta E_{\text{elec}} > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$

Sachant que la modification de E_{elec} entraîne des perturbations de E_{rot} et E_{vib} correspondants, on obtient dans tous les cas un vaste ensemble de transitions possibles.

La région visible du spectre de la lumière solaire ne représente qu'une petite partie du spectre total. Il existe d'autres régions invisibles caractérisées par des longueurs d'onde différentes et précisées sur la figure 1 représentant le spectre électromagnétique. Ce dernier représente donc un ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l'ordre de leurs longueurs d'onde, de leurs fréquences et de leurs énergies.

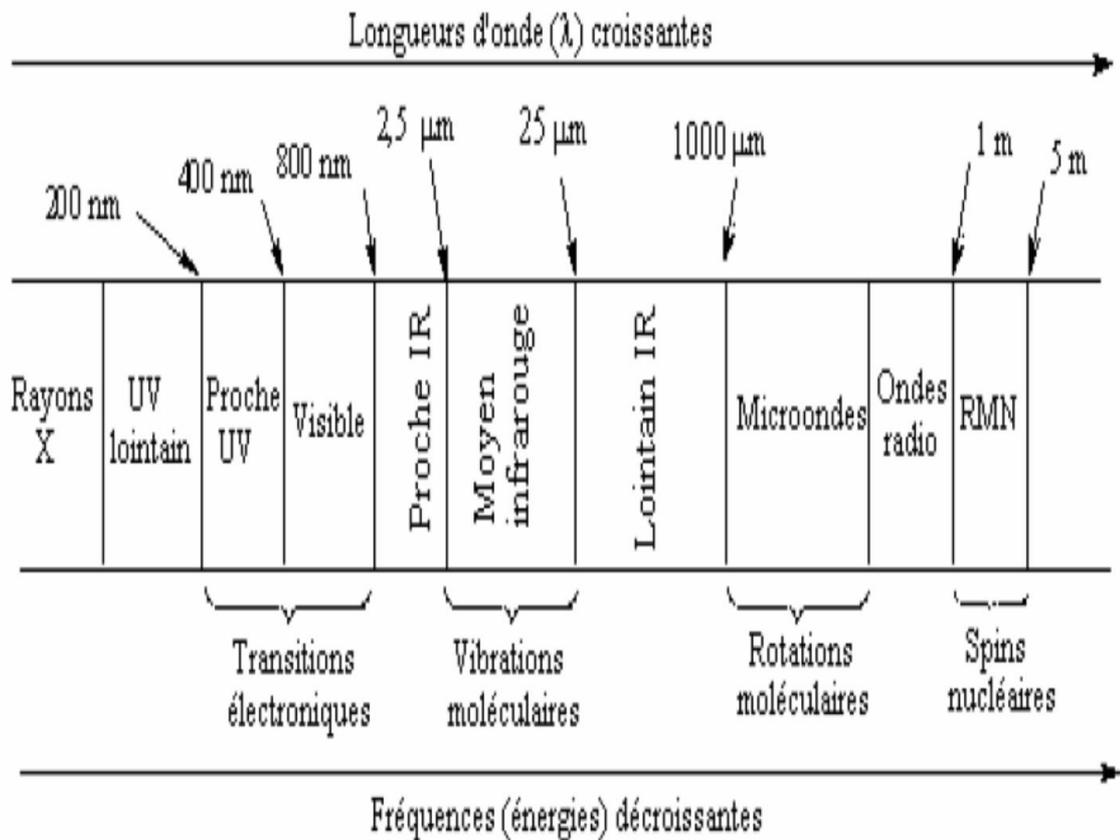


Figure 1 : Spectre électromagnétique

II. 2. Spectre UV-Vis

Les UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisses, ici en nanomètres (figure 2).

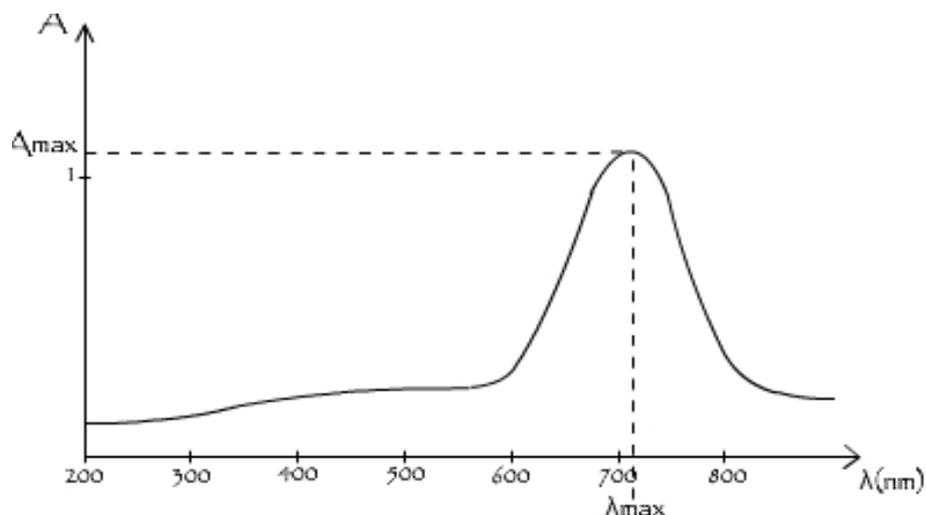


Figure 2 : Spectre UV-vis

En optique, la transmittance T est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur.

II. 3. Transitions électroniques des composés organiques

Les composés de la chimie organique forment l'essentiel des études faites en UV-visible. Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et les doublets non-liants n des atomes tels H, C, N, O. Chaque fois qu'il en est possible, on indique pour toute bande d'absorption sa nature en relation avec les orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient d'absorption molaire ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) calculé au maximum de la bande d'absorption. La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :

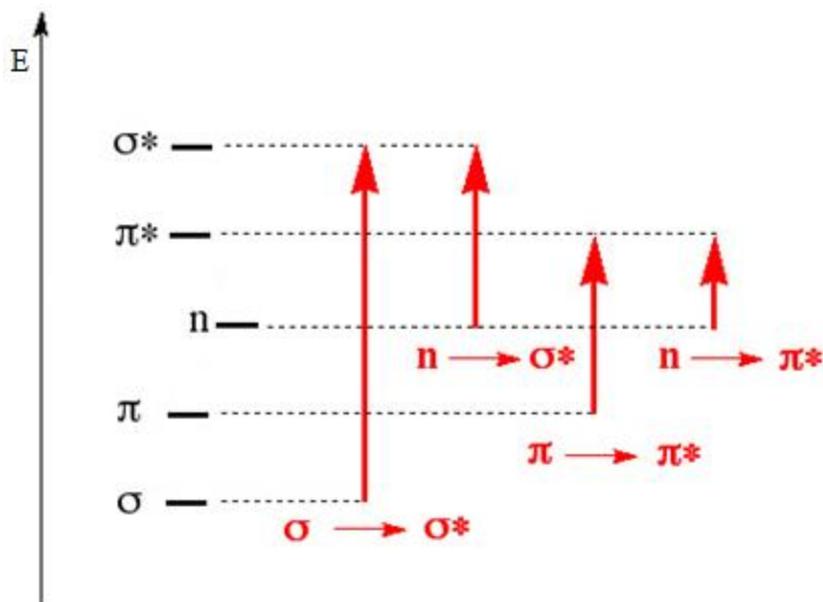


Figure 3 : Transitions électroniques en UV-vis

II. 3. 1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le proche UV.

Exemple : hexane (à l'état gazeux) : $\lambda_{\max} = 135 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10\,000$).

Le cyclohexane et l'heptane sont utilisés comme solvants dans le proche UV. À 200 nm l'absorbance A d'une épaisseur de 1 cm d'heptane est égale à 1. Malheureusement, le pouvoir de solvation de ces solvants est insuffisant pour dissoudre de nombreux composés polaires. De même, la transparence de l'eau dans le proche UV ($A = 0,01$ pour $l = 1 \text{ cm}$, à $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$) est due au fait qu'il ne peut y avoir que des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$.

II. 3. 2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl... dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines

Exemples :

Méthanol : $\lambda_{\max} = 183 \text{ nm}$ ($\epsilon = 50$) ; éther : $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2\,000$)

Éthylamine : $\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$ ($\epsilon = 800$) ; chloro-1-butane : $\lambda_{\max} = 179 \text{ nm}$.

II. 3. 3 Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM antiliante π^* . On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle $C=O$, facilement observable, située entre 270 et 295 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

Exemple : éthanal : $\lambda_{\max} = 293 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12$, dans l'éthanol comme solvant).

II. 3. 4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence des substituants hétéroatomiques.

Exemple : éthylène : $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ ($\epsilon = 16\,000$).

II. 3. 5 Transition $d \rightarrow d$

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d . En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition $d-d$. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

II. 4. Groupements chromophores

Le mot chromophore est utilisé pour décrire le système contenant les électrons responsable de l'absorption en question.

Les groupes fonctionnels des composés organiques (cétones, amines, dérivés nitrés, ex...) responsables de l'absorption en UV-vis sont appelés groupements chromophores (tableau.1).

Tableau 1 : Caractéristiques d'absorption de quelques chromophores organiques courants.

chromophore	exemple	solvant	λ_{\max} (nm)
alcène	$C_6H_{13}CH=CH_2$	n-heptane	177
Alcène conjugué	$CH_2=CHCH=CH_2$	n-heptane	217
carbonyle	$CH_3CH_2C=O$	n-hexane	186 280
carboxylee	$CH_3C=OCH_3$	Ethanol	204
azo	$CHN=NCH_3$	Ethanol	339
nitro	CH_3NO_2	octane	280
nitroso	C_4H_9NO	éter	300
nitrate	$C_2H_5ONO_2$	dioxane	270
aromatique	benzène	n-hexane	204 256

II. 4. 1. Effet de l'environnement sur les transitions électroniques

-Effet bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

-Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

-Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption.

-Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :

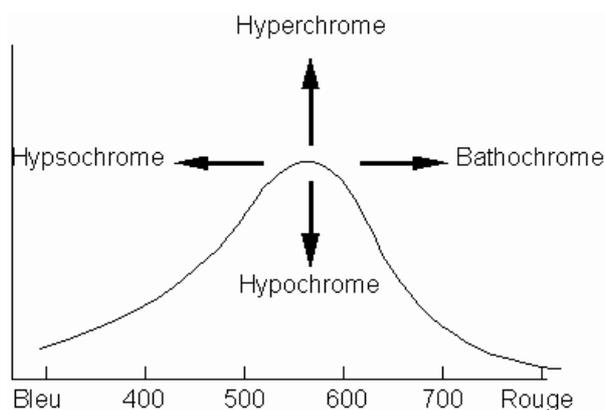
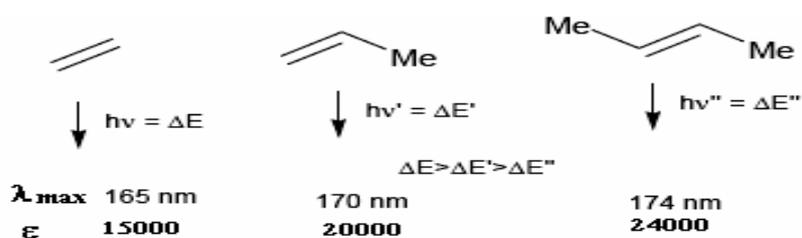


Figure 4 : Effets des groupements

a. Effet de la substitution

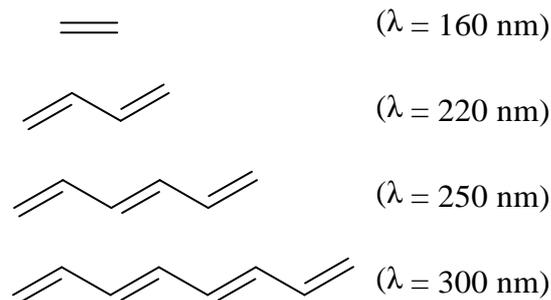
La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituant sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome. Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électrons non-appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : -OH, -OR, -X, -NH₂, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome.



b. Effet de la conjugaison

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.

Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.



-Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Exemple

Ethylène : $\lambda_{\text{max}} = 160 \text{ nm}$

Buta-1, 3-diène : $\lambda (\text{nm}) = 220 \text{ nm}$

-Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$

Exemple

Propanone ; $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$ ($n \rightarrow \pi^*$)

Méthyl isobutylcétone ; $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ ($n \rightarrow \pi^*$)

II. 4. 2. Effet dû aux solvants

Chaque solvant a une polarité qui lui est propre. Comme on sait que toute transition électronique modifie la répartition de la charge dans le composé en solution, il est évident que la position et l'intensité des bandes d'absorption vont varier quelque peu avec la nature du solvant employé. Les interactions solvant/soluté sont suffisamment nettes pour reconnaître à quel type de transition électronique on est en présence. On distingue deux effets opposés.

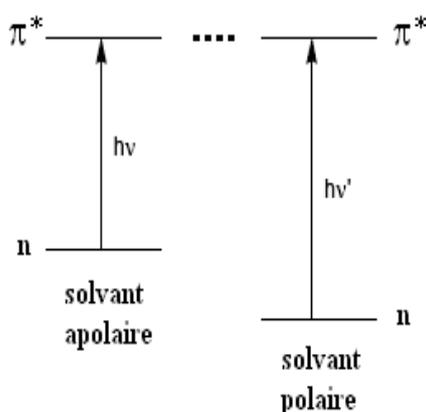
a. Effet hypsochrome ou déplacement vers le bleu

Si le chromophore responsable de la transition observée est plus polaire dans son état fondamental que dans son état excité, un solvant polaire stabilisera surtout la forme avant absorption du photon par solvataion. Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum

d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire. C'est l'effet hypsochrome.

Il en est ainsi pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle des cétones en solution. La forme C^+O^- (caractérisée par son moment dipolaire μ) sera d'autant plus stabilisée que le solvant sera plus polaire. L'état excité étant atteint rapidement, la cage de solvant, qui entoure le carbonyle, n'a pas le temps de se réorienter pour stabiliser la situation après absorption du photon.

Avant l'absorption, la liaison $\delta^+C=O\delta^-$ est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition $\Rightarrow \lambda$ diminue par augmentation de la polarité du solvant.



b. Effet bathochrome ou déplacement vers le rouge

Pour les composés peu polaires l'effet de solvant est faible. Cependant si le moment dipolaire du chromophore augmente au cours de la transition, l'état final sera plus solvato. Un solvant polaire va ainsi stabiliser la forme excitée, ce qui favorise la transition : on observe un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire. C'est l'effet bathochrome. Il en est ainsi de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des hydrocarbures éthyléniques dont la double liaison de départ est peu polaire

II. 5. Analyse quantitative (loi de Beer-Lambert)

L'absorption du rayonnement UV-Vis par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en

utilisant des mélanges étalons de concentrations connues de molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-Vis. La quantité de rayonnement absorbée dans les zones d'absorption spécifique des molécules à doser est déterminée par le spectrophotomètre. A une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre la quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent. C'est la loi de Beer-Lambert qui relie absorption, à une longueur d'onde, et concentration c des molécules qui absorbent :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I : Intensité de la lumière transmise

c : Concentration en mol / l

ε : Coefficient d'absorption molaire

l : Parcours de la solution absorbante en cm (longueur de la cellule)

L'absorbance est la grandeur définie par : $A = -\log T$

Il est alors possible de construire une droite d'étalonnage en utilisant plusieurs concentrations connues de la molécule à doser et en mesurant les absorbances correspondantes à la longueur d'onde. Cette droite d'étalonnage permet le calcul de ε .

Remarque

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées.

II. 6. Méthodes utilisées en analyse quantitative

-Application aux espèces absorbantes : le dosage spectrophotométrique de composés organiques contenant un ou plusieurs groupements chromophores est potentiellement réalisable.

Beaucoup d'espèces inorganiques sont elles aussi absorbantes.

Application aux espèces non absorbantes : de nombreux composés non absorbants peuvent dosés par photomètre si on les fait réagir avec des réactifs chromophores pour former des produits absorbants dans l'ultraviolet ou le visible. Pour que ce dosage soit quantitatif, il faut la réaction entre le composé et le réactif soit total.

CHAPITRE II

SPECTROMETRIE DU PROCHE ET MOYEN INFRAROUGE

III. Introduction

La spectroscopie infra rouge est la plus rapide et la plus simple des techniques spectroscopiques utilisées par les chimistes. Elle mesure simplement l'absorption des fréquences IR par des composés organiques.

La lumière infrarouge est absorbée quand le moment dipolaire oscillant (par suite de vibration moléculaire) interagit avec le vecteur oscillant d'un rayon infrarouge. L'énergie de la plupart des vibrations moléculaires correspond avec celle de la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique.

En fait, le domaine qui présente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité, et s'étend de 4000 cm^{-1} ($2,5\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$) à l'extrémité de haute fréquence, jusqu'à 400 cm^{-1} du côté de la basse fréquence. Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration.

Des groupes fonctionnels ont des vibrations de fréquences, caractéristiques de ce groupe fonctionnel, dans des régions bien définies de cette gamme. Le fait que beaucoup de ces groupes puissent être identifiés par leur fréquence vibrationnelle caractéristique fait du spectre IR le plus simple, le plus rapide et souvent le plus sûr moyen pour assigner un composé à sa classe.

III. 1. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Plus précisément, on sait que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. Si on irradie une telle liaison non symétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il va naître une interaction avec le dipôle électrique de la liaison. Autrement dit la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence mécanique de vibration et la fréquence électromagnétique de la radiation. Cette approche simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, ce qui est le cas des molécules telles O_2 , N_2 , Cl_2 , aux liaisons

non polaires, il n'y ait pas couplage avec l'onde électromagnétique et qu'aucune absorption d'énergie ne se produise. Ces liaisons sont dites « transparentes » dans le moyen infrarouge.

III. 2. Présentation des absorptions dans l'infrarouge (spectre infrarouge)

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur une figure de base obtenue avec le spectromètre, et appelé spectre infrarouge. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé transmittance T . Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance, $A = \log(1/T)$. Enfin, il est très fréquent de substituer aux longueurs d'onde leur équivalent exprimé en nombres d'onde ν dont les unités sont en cm^{-1} .

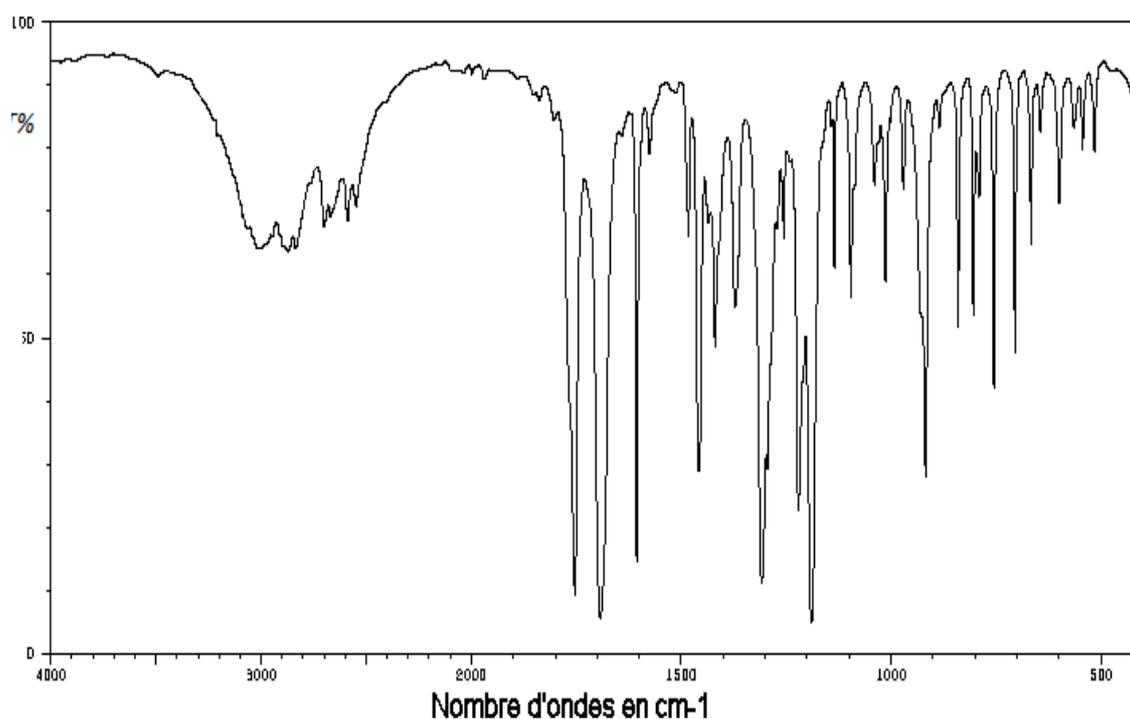


Figure 1 : Spectre IR

III. 3. Bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge

La molécule est constituée d'électrons et de noyaux atomiques. Son énergie peut s'exprimer ainsi par :

$$E_{\text{Tot}} = E_{\text{Rot}} + E_{\text{Vib}} + E_{\text{Elec}} + E_{\text{trans}} \quad (1)$$

E_{Rot} : Energie de rotation

E_{Vib} : Energie de vibration

E_{Elec} : Energie électronique moléculaire

E_{tran} : Energie de translation

Les énergies de translation, de vibration et de rotation sont liées aux mouvements des noyaux atomiques.

L'énergie électronique est liée principalement aux interactions électrostatiques entre électrons et noyaux atomiques, ainsi qu'aux mouvements des électrons, supposés indépendants de ceux des noyaux (grande différence de masse).

L'énergie de translation est liée à l'agitation moléculaire et peut prendre, de manière continue, toutes les valeurs possibles. Donc l'énergie électronique, de vibration et de rotation ne peuvent prendre que des valeurs discrètes et sont alors quantifiées.

Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles. Selon l'hypothèse de Born- Oppenheimer, elles peuvent varier indépendamment les unes des autres. Comme les échantillons ordinaires sont sous forme condensée liquide ou solide (purs ou en solution) et non pas sous forme d'espèces isolées, il se produit de nombreuses interactions dipôle-dipôle entre les espèces présentes, ce qui perturbe les niveaux d'énergie, et par suite les longueurs d'onde d'absorption. On est donc toujours en présence de spectres formés de pics élargis appelés bandes, pouvant s'étendre sur des dizaines de cm^{-1} qu'aucun appareil ne permet de séparer en transitions individuelles figure (1).

Seules les petites molécules di- ou triatomiques prises à l'état gazeux et sous faible pression conduisent à des spectres comportant des bandes fines et régulières dont les positions permettent de retrouver les divers états énergétiques prévus par la théorie.

III. 3. 1. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort (fig. 2). Si on écarte les deux masses d'une valeur x_0 par rapport à la distance d'équilibre R_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller

avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et des masses en présence. La fréquence approchée est donnée par la loi de Hooke (formule 2) dans laquelle μ (kg) représente la masse réduite du système.

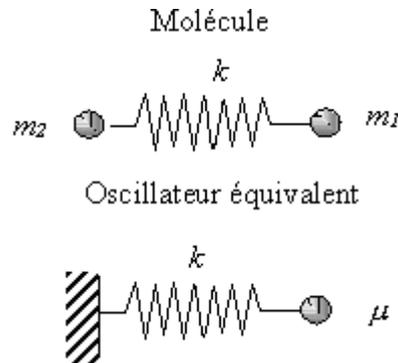


Figure 2 : Molécule diatomique représentée sous la forme d'un oscillateur harmonique.

L'énergie mécanique de vibration de ce modèle simple E_{vib} , peut varier de manière continue.

Après une élongation Δx_0 faible, par rapport à la distance d'équilibre R_e , elle vaut :

$$E_{\text{vib}} = 1/2k \Delta x_0^2 \quad (2)$$

On peut appliquer au système les résultats de la mécanique classique d'un oscillateur harmonique. Cet oscillateur présente une fréquence propre de vibration ν , dont la valeur est donnée par la loi de Hooke ($\nu = \nu_{\text{osc}}$, fréquence des vibrations de l'oscillateur).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{loi de Hooke} \quad (3)$$

Avec :

$$(4)$$

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

μ : la masse réduite

D'après le modèle mécanique on déduit la fréquence de vibration d'une molécule diatomique :

$$\dot{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

$$\text{avec } \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

Le modèle précédent est applicable à la liaison chimique qui relie deux atomes, à condition de faire intervenir l'aspect quantique qui régit les espèces aux dimensions atomiques.

On peut montrer que les niveaux d'énergies de la molécule diatomique peuvent se mettre sur la forme :

$$E_{vib} = h\nu (V + 1) \quad (7)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$, est appelé nombre quantique de vibration (entier positif ou nul)

On obtient donc une série de niveaux d'énergie vibrationnels équidistants de la valeur $h\nu_0$

Pour la transition : $V = 1 \longrightarrow V = 0$

$$\Delta E = E(V+1) - E(V)$$

$$= h\nu (V + 3/2) - h\nu (V + 1/2)$$

$$\Delta E = h\nu$$

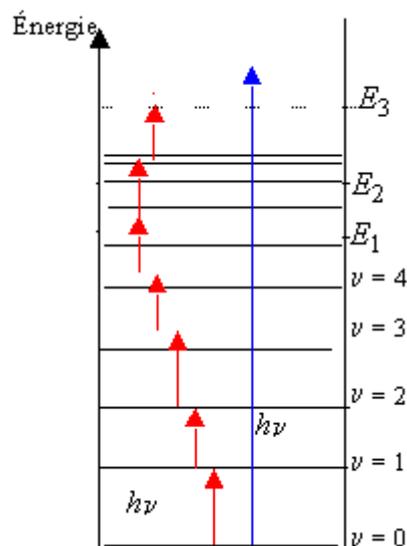


Figure 2 : Diagramme des niveaux d'énergie vibrationnelle pour une molécule diatomique

III. 3. 2. Spectre rotation- vibration (structure fine)

S'il n'existe pas d'interaction entre les mouvements rotationnel et vibrationnel, l'énergie d'un vibreur serait simplement la somme des énergies vibrationnelle et rotationnelle.

Pour les énergies de rotation permises sont données par la relation :

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j + 1) \quad (8)$$

J : nombre quantique de rotation

Et les énergies de vibration permises sont données par l'équation 7

$$E_{vib} = h\nu (V + 1)$$

Donc l'énergie de rotation vibration E (v, j) est :

$$E(v, j) = E_{rot} + E_{vib}$$

$$E(v, j) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j + 1) + h\nu (V + 1) \quad (9)$$

Les transitions à partir des niveaux rotationnels d'un état vibrationnel vers les niveaux rotationnels d'un autre état vibrationnel sans changement d'état électronique donnent lieu à un spectre vibration-rotation.

En utilisant les règles de sélections : $\Delta V = 0, \pm 1$ et $\Delta j = \pm 1$

Pour :

$\Delta V = 0$ rotation pure

$\Delta V = -1, \Delta j = \pm 1$ spectre d'émission

$\Delta V = +1, \Delta j = \pm 1$ spectre d'absorption

La structure du spectre d'absorption comporte deux raies ou branches (figure 3).

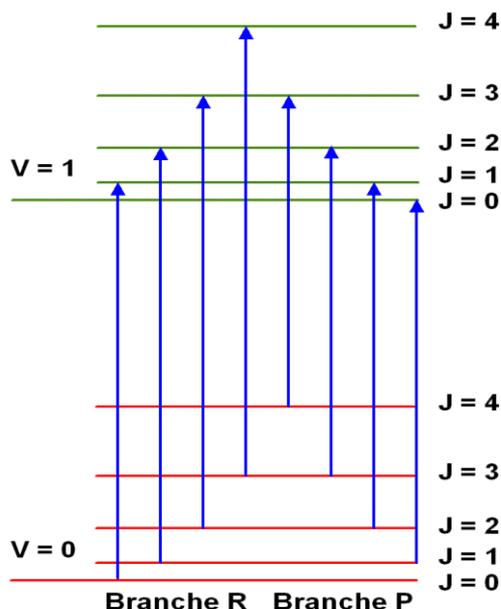


Figure 3. Transitions permises de $V = 0$ à $V = 1$. La branche R correspond à $\Delta J = +1$, la branche P à $\Delta J = -1$. (Rotation -vibration)

III. 4. Bandes caractéristiques des composés organiques

Une molécule peut présenter un très grand nombre de possibilités de vibrations et, par conséquent, de bandes d'absorption.

C'est ainsi qu'une structure non linéaire constituée de N atomes possède $(3N-6)$ vibrations possibles, ce nombre atteignant $(3N-5)$ dans le cas d'une structure linéaire. Les vibrations d'une molécule, calculées de cette façon, sont appelées vibrations fondamentales.

D'après la forme de la vibration, on distingue : les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaires (fig. 4).

a-Vibrations d'allongements ou stretching : dites vibration de valence ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. H_2O présente deux possibilités de vibrations d'allongement symétrique et asymétrique figure (4).

Ces vibrations sont habituellement observées dans le domaine de plus grande énergie, elles se trouvent dans la zone du spectre 4000 à 1400 cm^{-1} .

b-Vibrations de déformation ou bending : elles correspondent à une modification de l'angle de liaison. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Ces

vibrations constituent la région du spectre dite empreinte digitale entre 1000 et 1400 cm^{-1} . Elles permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique.

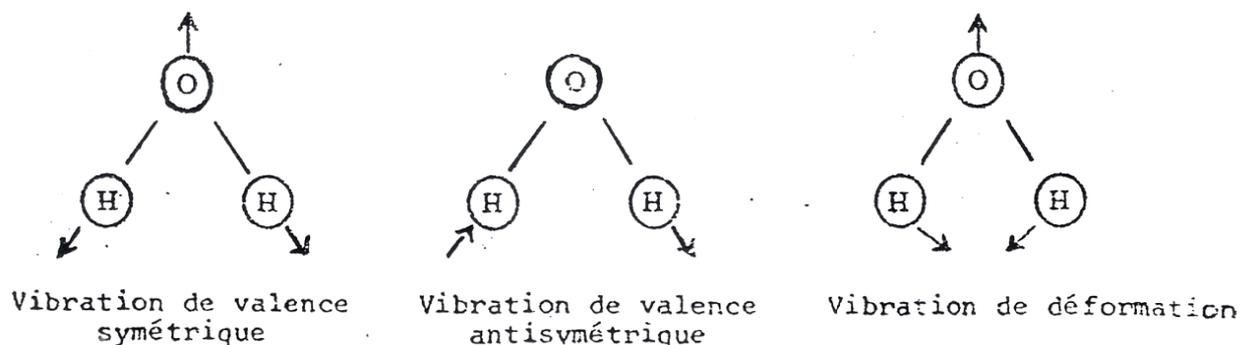


Figure 4 : Vibrations moléculaires de la molécule H_2O

Il convient à signaler que la fréquence exacte à laquelle absorbe un groupe donné peut varier en fonction de l'environnement existant à l'intérieur de la molécule et de l'état physique de la structure.

On distingue trois grandes régions dans un spectre infrarouge:

- Région 4000-1500 cm^{-1} : elle contient les bandes d'allongement correspondants aux principaux groupes: O-H, C=O; N-H; C-H ...
- Région 1500-1000 cm^{-1} : région complexe appelée souvent « empreinte digitale » du composé étudié dans laquelle se situent de nombreuses bandes de déformation.
- Région 1000-600 cm^{-1} : région utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle.

III.4. 1. Hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire :

On interprète le spectre des alcanes par la considération de quatre types des vibrations de liaisons.

- allongement :

C-H : 3000 et 2840 cm^{-1} (la plus stable)

C-C : 1200 à 800 cm^{-1} (est peu intense)

-déformation :

C-H : l'un symétrique à 1375 cm^{-1} ; l'autre asymétrique à 1450 cm^{-1}

C-C : inférieurs à 500 cm^{-1}

III.4. 2. Hydrocarbures aliphatiques à chaîne ramifiée

Les modifications portent sur les vibrations d'allongement du squelette carboné et sur les vibrations de déformations des groupes méthylènes. Ces modifications apparaissent au dessous de 1500 cm^{-1} .

Les vibrations d'allongements des C-H absorbent à 2890, sauf pour les C-H cycliques qui sont légèrement supérieures à 3000 cm^{-1}

III.4. 3. Hydrocarbures éthyléniques

On étudiera les vibrations d'allongement des liaisons C=C

a. Oléfines linéaires et cyclique

Les oléfines non conjuguées apparaissent à $1600 - 1640\text{ cm}^{-1}$; les intensités sont faibles ou bien absents dans le cas de molécules symétriques.

Les oléfines cis absorbent plus fortement que les oléfines trans. Les doubles liaisons en bout de chaîne sont plus intenses que celles qui se trouvent à l'intérieur d'une chaîne.

Les vibrations des oléfines cycliques se trouvent dans le même domaine que celui des oléfines linéaires. La tension de cycle diminue la fréquence de vibration

b. Système conjugués

Ils présentent deux bandes de vibration dont l'une à 1600 cm^{-1} et l'autre à 1650 cm^{-1} qui sont la plus intense. La vibration C=C du noyau aromatique apparait vers 1590 cm^{-1}

-Vibration d'allongement des liaisons C-H éthyléniques

Elles se situent au dessus de 3000 cm^{-1}

-Vibration de déformation

Elles sont visibles entre 1000 et 800 cm^{-1}

III.4. 4. Hydrocarbures acétyléniques

-Vibration d'allongement de la liaison C≡C

La bande est faible en raison de la symétrie de la molécule. Un groupe C≡C terminale absorbe plus qu'un groupe placé à l'intérieur de la chaîne. Lorsqu'elle existe cette faible bande apparait entre $2140 - 2100\text{ cm}^{-1}$

III. 4. 5. Les cétones

Les cétones, aldéhydes, acides et esters carboxyliques, anhydres et les amides présentent dans la région $1870-1540\text{ cm}^{-1}$, une absorption intense, due à l'allongement de la liaison C=O

La position de cette bande dépend des facteurs suivants :

-les effets électroniques de masse des substituant voisins

-la conjugaison

-la liaison hydrogène

Les acides absorbent généralement plus fortement que les esters, et ces derniers plus fortement que les cétones et les aldéhydes.

III. 4. 6. Les amines

Les amines primaires montrent deux bandes entre 3500 et 3300 cm^{-1} relativement fines. Les amines secondaires absorbent faiblement à la même fréquence. La vibration de déformation de N-H nous donne pour les amines primaires une bande à 1650-1560 cm^{-1}

III. 4. 7. Les alcools

La bande de vibration d'allongement de la fonction OH apparaît entre 3650-3650 cm^{-1} . Elle est souvent large mais peut être parfois fine quand il y a formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

L'eau en solution montre une bande à 3710 cm^{-1}

Remarque

-les fréquences des bandes de vibration d'allongement des liaisons N-H peuvent parfois se confondre avec celles d'OH

-L'eau en solution montre une bande à 3710 cm^{-1}

III. 7. 8. Les cycles aromatiques

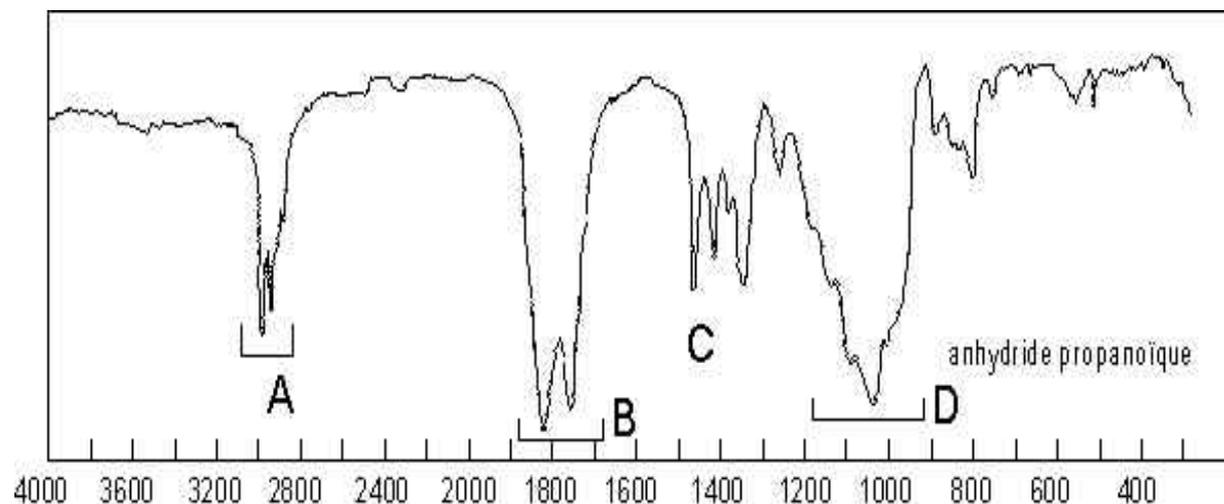
-Un noyau mono substitué vibre dans les rangées suivantes : 770- 730 et 7106 -690 cm^{-1}

-Un noyau ortho disubstitué donne les valeurs suivantes : 770-735 cm^{-1}

-Un noyau méta disubstitué vibrera dans les intervalles : 900 -860 cm^{-1}

Exemple de spectres IR

1. Anhydrides d'acides

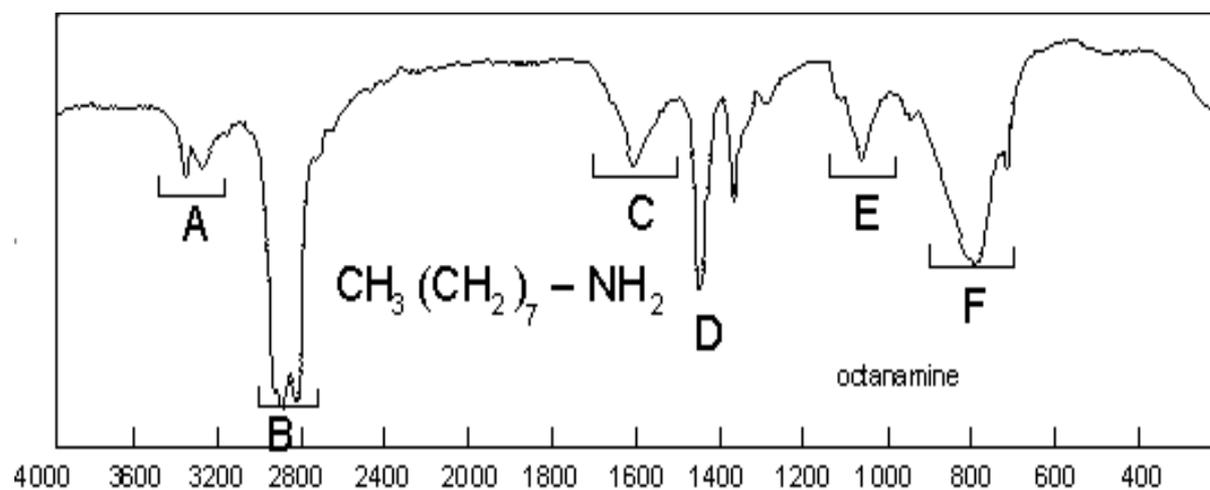


A : 2950-3900 cm⁻¹ vibration d'élongation de C-H du groupe CH₃

B : 1825 cm⁻¹ 1758 cm⁻¹ vibration d'élongation asymétrique et symétrique O = C - O - C = O couplé).

D : 1040 cm⁻¹ vibrations d'élongation ν C-O. position caractéristique du groupement acétyle

2. Amines



A : 3365 cm⁻¹ et 3290 cm⁻¹ vibrations d'élongation N-H pour l'amine primaire (deux pics)

B : 2950-3850 cm⁻¹ vibration d'élongation de C-H du groupe CH₃

C : 1620 cm⁻¹ vibration de déformation de N-H

CHAPITRE III

SPECTROMETRIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE RMN

IV. Généralités

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie. La RMN permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, mais c'est surtout dans ce dernier domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance. La meilleure méthode pour obtenir des renseignements structuraux sur les composés moléculaires, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et en biochimie. Utilisée en complément des méthodes de spectroscopie optique et de la spectrométrie de masse, elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié. Elle est devenue, pour ces raisons, une des techniques majeures d'étude aussi bien des structures moléculaires que des cristaux, dont on ne saurait se passer. La RMN a longtemps été considérée comme trop peu sensible pour être adaptée aux analyses environnementales. Cette situation est en voie de changer comme en témoigne l'existence de techniques couplées de chromatographie liquide ou d'électrophorèse avec la RMN.

IV. 1. Interaction spin /champ magnétique pour un noyau

Tout noyau atomique est caractérisé par un certain nombre de grandeurs intrinsèques, dont le spin I . Ce paramètre vectoriel introduit en mécanique quantique, sans équivalent classique, permet, entre autres, d'expliquer le comportement des atomes dans les milieux où règne une orientation privilégiée. L'existence d'un champ magnétique crée une telle orientation privilégiée dans l'espace pour tout atome baignant dans ce champ. Le spin du noyau est à rapprocher du moment cinétique L de la mécanique classique. La norme du spin varie d'un type de noyau à un autre car elle est définie à partir du nombre quantique de spin I , caractéristique de chaque noyau, dont la valeur peut être nul ou un multiple positif de $1/2$

Un noyau isolé dont le nombre de spin n'est pas nul, se comporte comme un petit aimant de moment magnétique μ tel que :

$$\mu = \gamma \cdot I \quad (1)$$

Ce moment magnétique nucléaire est μ représenté par un vecteur colinéaire à I , de même sens ou de sens opposé, suivant le signe de γ qui est appelé constante gyrométrique.

Si on soumet un noyau ayant un spin non nul, que l'on imagine comme une sorte d'aiguille aimantée microscopique, à un champ d'induction magnétique B_0 faisant un angle θ quelconque avec le vecteur spin, il apparaît un couple entre B_0 et μ qui modifie l'énergie potentielle E du noyau. En appelant μ_z la projection de μ sur l'axe Oz , dirigé dans le sens de B_0 on aura :

$$E = - \mu B_0 \text{ soit } E = - \mu \cos(\theta) \cdot B_0$$

ou encore $E = - \mu_z \cdot B_0 \quad (2)$

D'après les règles de la mécanique quantique, μ_z pour un noyau, ne peut prendre que $2I + 1$ valeurs. Il en résulte que dans le champ magnétique B_0 l'énergie potentielle E ne peut prendre, elle aussi, que $2I + 1$ valeurs. Il en va de même de l'angle θ . La quantification de μ_z est la conséquence des valeurs permises pour la projection m du vecteur spin sur Oz (m est le nombre magnétique de spin). Elles sont données (en unités naturelles $h/2\pi$), par les termes :

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

En combinant la relation 2 avec 1, on aboutit à l'expression générale des $2I + 1$ valeurs permises de l'énergie :

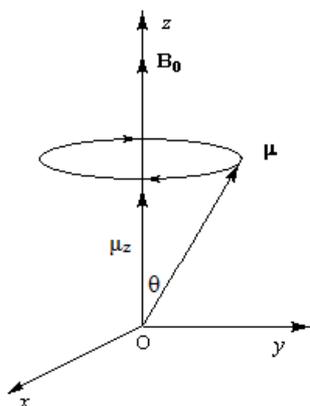
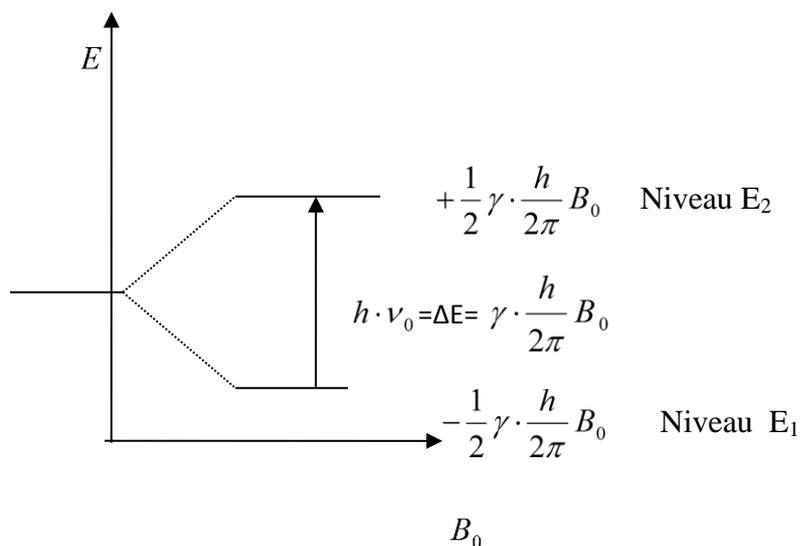
$$E = - \gamma \cdot m \cdot B_0 \quad (3)$$

Dans le cas où $I = 1/2$, les deux valeurs possibles de E (en joules) correspondent à $m = +1/2$ et $m = -1/2$. Elles sont notées suivant l'usage E_1 et E_2 :

$$E_1 = -\frac{1}{2} \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \text{Niveau } E_1$$

Et

$$E_2 = \frac{1}{2} \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \text{Niveau } E_2$$



IV. 2. Théorie de Bloch pour un noyau dont $I = 1/2$

À notre échelle, dite macroscopique, la plus petite quantité d'un composé moléculaire est constituée d'un nombre considérable de molécules individuelles. On est donc toujours en présence d'une collection si gigantesque de noyaux que les signaux de RMN reflètent des comportements statistiques, comme en spectroscopie optique. Considérons un ensemble de noyaux identiques dont le nombre de spin est $I = 1/2$.

En l'absence de champ extérieur, les orientations du vecteur spin individuel ont un caractère aléatoire et varient constamment. D'un point de vue énergétique, ces noyaux forment une seule population, à l'état dit dégénéré. Lorsqu'on place ces noyaux dans le puissant champ d'induction magnétique B_0 extérieur (orientation O_z) une interaction naît entre chaque petit vecteur magnétique nucléaire et ce champ.

Il apparaît donc deux groupes de noyaux dont les énergies correspondent à E_1 ou E_2 , définies précédemment selon le sens de la projection de leur vecteur spin sur l'axe O_z .

La différence ΔE , entre les deux états, est de :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (4)$$

ΔE est proportionnel au champ B_0 . Ainsi, si $B_0 = 1,4$ T, l'écart d'énergie a une valeur très faible : $3,95 \times 10^{-26}$ J, soit $2,47 \times 10^{-7}$ eV.

Quant au rapport $(E_2 - E_1)/B_0$, il ne dépend que de γ , c'est-à-dire du noyau étudié.

La population, qui rassemble les noyaux situés dans l'état d'énergie E_2 , est un peu moins nombreuse que dans l'état E_1 légèrement plus stable. L'expression (5) permet de calculer le rapport des deux populations (équilibre de répartition de Boltzmann).

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right) \quad (5)$$

(Pour ^1H , on trouve $R = 0,999964$ si $T = 300$ K et $B_0 = 5,3$ T, avec $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹·at⁻¹).

De ce fait, seul le léger excès de la population E_1 sera responsable du signal de RMN.

En augmentant la valeur du champ fourni par l'aimant de l'appareil, on creusera l'écart entre les deux populations et on aura donc une sensibilité accrue. Graphiquement, on explique la faible aimantation de la solution échantillon en rapportant à partir d'un même point tous les vecteurs individuels μ .

IV. 3. Principe de l'obtention du spectre par RMN

Il sera donc possible d'effectuer une transition entre les deux niveaux en fournissant au noyau l'énergie électromagnétique

$$\Delta E = h \cdot \nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} B_0$$

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

On obtient la fréquence de ν_0 de la transition appelée de Larmor

$$\nu_0 = \gamma \cdot \frac{B_0}{2\pi}$$

Le principe de la RMN du proton (RMN¹H) consiste à :

- utiliser un champ magnétique B_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes,
- exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins,
- après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

IV.4. Déplacements chimiques

La fréquence de résonance d'une espèce donnée dépend, de façon caractéristique, de l'environnement nucléaire. L'intensité effective du champ magnétique à l'emplacement du noyau se différencie de B_0 et du champ induit σB_0 :

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

La constante d'écran σ entre dans les conditions de résonance, fréquence Larmor

$$\nu = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} B_0 (1 - \sigma), \text{ plus un noyau subit un effet écran, plus } \sigma \text{ est grand, et}$$

plus B_{eff} est petit, cela signifie que le champ B_0 utilisé pour porter le noyau à résonance doit être plus grand, pour une fréquence constante.

En raison de $\nu = f(B_0)$, la position des absorptions en RMN ne peut pas être portée en fonction d'une échelle absolue de ν ou B_0 . Au lieu de cela ; on apporte la position du signal à un composé de référence. Pour la spectroscopie de RMN ¹H et RMN ¹³C c'est le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (noté TMS) qui s'impose, qui 12 protons équivalents magnétiquement et chimiquement.

le déplacement chimique d'un échantillon de proton est alors défini dans les termes de δ , exprimé en partie par million (ppm), tel que :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0}$$

Où :

ν : la fréquence de résonance du proton dans la molécule étudiée ;

ν_{ref} : la fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence (le tétraméthylsilane TMS)

ν_0 : la fréquence de résonance du proton isolé ;

δ : est caractéristique de l'environnement du proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même. Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents.

Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ . Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements.

Tableau 1 : Déplacements chimiques de quelques groupements

Type de proton	Déplacement chimique (δ) en ppm
-CH-C	0,8 à 1
CH ₃ -C-O-	1,15 à 1,3
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2 à 2,1
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3
Ar-OH	4,5 à 10
-CO-NH-	5,5 à 8,5
ArH	6,0 à 9,5
R-CH=O	9,5 - 10,0
R-COOH	8,3 - 13,0

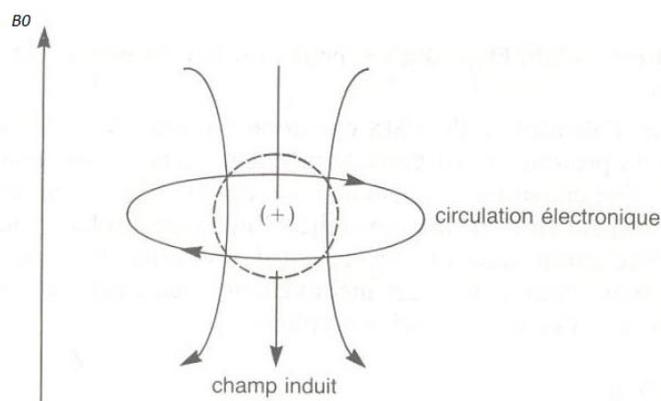
IV. 5. Noyaux Blindés et déblindés

D'après la relation (4) tous les protons devraient présenter le phénomène de résonance pour les mêmes valeurs du couple B_0 et ν . En fait ces valeurs dépendent de l'environnement électronique, ou environnement chimique du noyau concerné dans la molécule. Ce phénomène donne tout son intérêt à la

spectrométrie de RMN, car il va permettre de distinguer sur le spectre les différents protons d'une structure moléculaire, à condition que leur environnement électronique soit différent.

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ non seulement agit sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit, dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. Cette circulation de charge produit elle-même un champ magnétique (induction diamagnétique) qui peut :

- soit s'ajouter au champ externe B_0 phénomène appelé déblindage
- soit s'opposer au champ externe B_0 phénomène appelé blindage ou d'écran



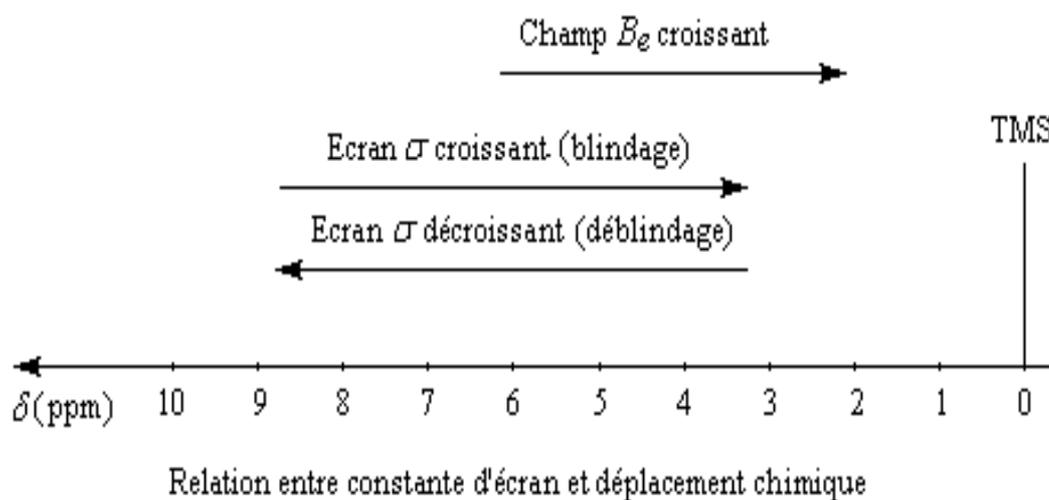
Le noyau est donc soumis à un champ efficace modifié par rapport au champ que effective modifie par rapport au champ B_0 appliqué, tel que :

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

σ : la constante d'écran

Plus le blindage est intense (σ élevée), plus le proton doit être soumis à un champ fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement de ses pics d'absorption vers la droite du tracé du spectre. Inversement, un déblindage entraîne une diminution de la valeur du champ nécessaire à la résonance, et donc un déplacement des pics vers la gauche du spectre.

L'intensité du blindage dépend de l'environnement électronique du proton considéré, donc de la structure chimique du composé, et est particulièrement sensible à la présence, à proximité, d'électrons π , électrons libres, d'effets inductif.



Exemple

Les déplacements chimiques observés ci-dessous :



X	δ (ppm)
SiH_3	0.6
H	0.75
CH_3	1.30
NH_2	2.40
OH	3.30
F	4.00

Nous trouvons que les déplacements sont étroitement liés avec la densité électronique du carbone portant les hydrogènes et que l'existence de la forte densité électronique produit la résonance champ fort le plus éloigné. Ces protons sont plus blindés que ceux ayant la plus basse densité électronique.

Dans le tableau ci-dessus, nous voyons que, plus l'électronégativité croit, et plus les protons sont déblindés ; c'est-à-dire qu'ils sortent vers un champ faible.

IV. 6. Facteurs affectant les déplacements chimiques

L'examen d'un grand nombre de spectres de RMN fait apparaître des facteurs généraux responsables d'effets prévisibles sur le déplacement chimique.

a- Effets de substitution et d'hybridation

Le simple remplacement d'un hydrogène par un reste carboné R produit un déblindage des protons restants. L'effet atteint 0,6 ppm lorsqu'on passe de RCH_3 à CHR_3 . Cet effet peut atteindre 40 ppm en RMN ^{13}C . L'état d'hybridation des atomes de carbone influe de manière encore plus nette la position des signaux

b- Effets de résonance et effets inductifs

Les déplacements chimiques des composés organiques sont sensibles à la délocalisation plus ou moins grande des électrons des liaisons.

Le tableau ci-dessous illustre l'effet de l'électronégativité de l'halogène X sur la position du signal du groupe méthyle dans la série des halogénures d'alkyle $\text{CH}_3\text{-X}$. Comparés à la position du signal des protons du méthane, on observe que les déplacements du signal croissent dans le même sens que l'électronégativité de X

	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br
$\delta\text{-}^1\text{H}$	4.5	3	2.7
$\delta\text{-}^{13}\text{C}$	75	30	10

c- Effets divers (solvants, liaisons hydrogène)

-Les solvants, généralement sans atomes d'hydrogène, utilisés pour diluer les composés organiques étudiés en RMN ^1H ou ^{13}C , influencent la position des signaux.

-Le solvant, beaucoup plus abondant que le soluté, conduit avec ce dernier dont la concentration est de l'ordre de quelques pourcents, à des associations dont la stabilité dépend des polarités respectives.

-En conséquence, les tables de corrélation doivent préciser la concentration et le solvant utilisés.

-Le solvant pour RMN le plus courant est le chloroforme deutérié (CDCl_3), suffisamment polaire pour dissoudre la plupart des composés.

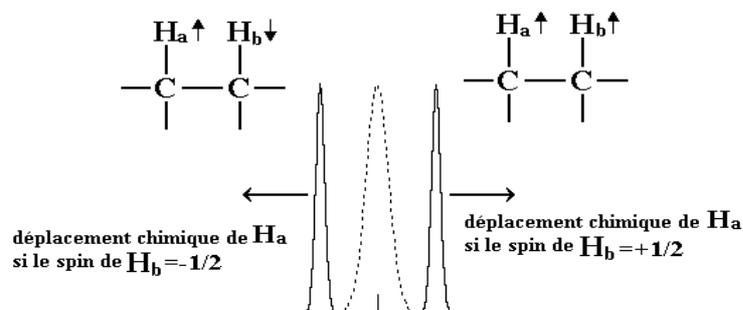
Lorsque le composé possède des atomes d'hydrogène mobiles, des échanges $D \leftrightarrow H$ peuvent avoir lieu avec certains solvants, ce qui entraîne des modifications d'intensité et de position des signaux correspondants. Les liaisons hydrogène modifient l'entourage électronique de certains protons, rendant parfois difficile la prévision des déplacements chimiques.

IV.7. Structure hyperfine - couplages spin-spin

Le champ local auquel est soumis le proton dépend de son environnement électronique. Ce champ local est aussi influencé par la présence et l'orientation des spins d'autres noyaux de la molécule lorsque ce spin est différent de zéro.

Soit H_a le proton résonant et soit H_b un proton qui vient perturber le champ magnétique nécessaire à l'obtention de la résonance de H_a . Le champ local au voisinage de H_a sera influencé par les deux orientations possibles du spin de H_b . H_a va donc subir l'effet de deux champs magnétiques.

Son signal RMN sera sous la forme d'un doublet dont les pics sont d'égale intensité, car la probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin $+1/2$ ou $-1/2$ est la même.



Le pic du centre en pointillé correspond au déplacement chimique de H_a en l'absence de H_b . Cette interaction entre noyaux est appelée couplage spin-spin et se transmet par les électrons de liaison. Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents. La séparation entre les pics du signal RMN précédent est appelée constante de couplage J et est exprimée en hertz.

Multiplication : règles (n+1)

Quand des noyaux non équivalents sont voisins dans une molécule, ils sont presque toujours couplés.

Nous trouvons, en général, que le nombre de division d'un multiplet à n spin est donné par n + 1 pour le spectre de proton (spin = 1/2).

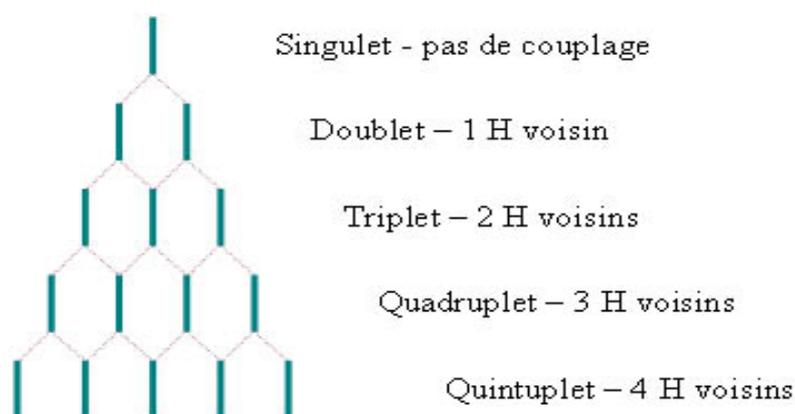
Exemple

Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (figure 1), le signal du groupe méthyle CH_3 présente 3 pics : c'est un triplet. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, chaque groupe méthyle CH_3 apparaît sous forme de 1 seul pic : c'est un singulet. À quoi est due cette différence?

Pour un groupe de protons équivalents, l'allure du signal dépend du nombre de protons qui sont directement voisins, c'est à dire positionnés sur l'atome de carbone voisin de l'atome porteur du groupe étudié.

La multiplicité du pic suit la règle des n+1, n étant le nombre de protons voisins. Si n protons équivalents sont portés par des atomes de carbone voisins, cela donne par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de (n+1) pics appelés multiplets.

Le spectre d'un proton H_a couplé avec n protons équivalents X est un multiplet composé de (n + 1) raies dont les intensités relatives se déduisent du triangle de Pascal.



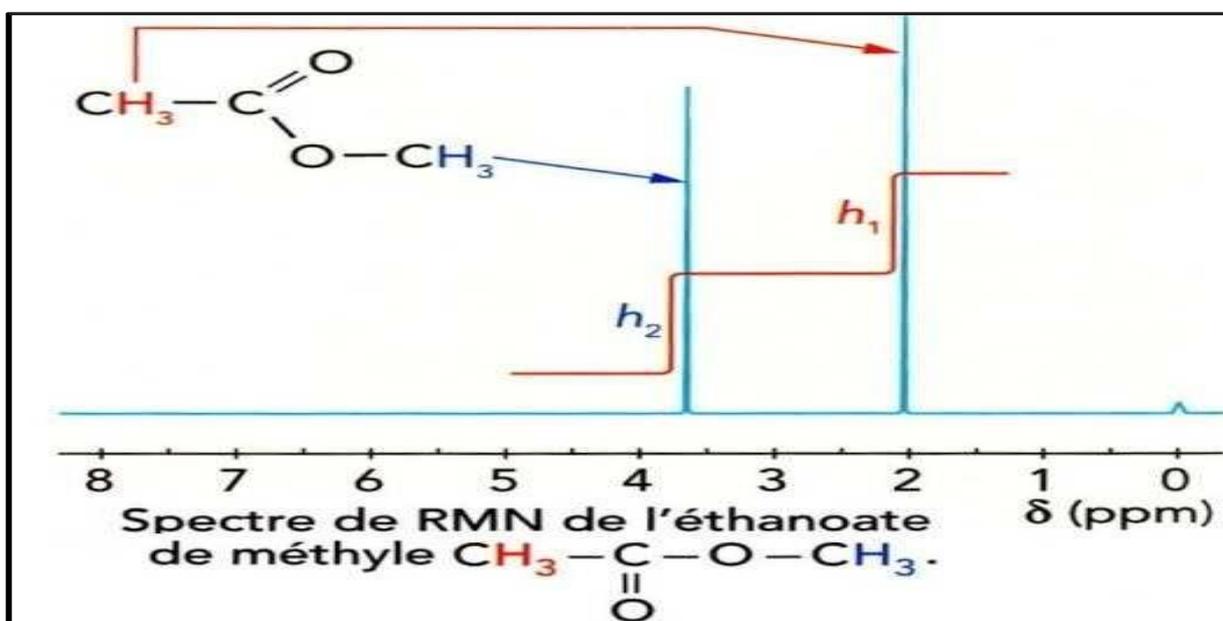
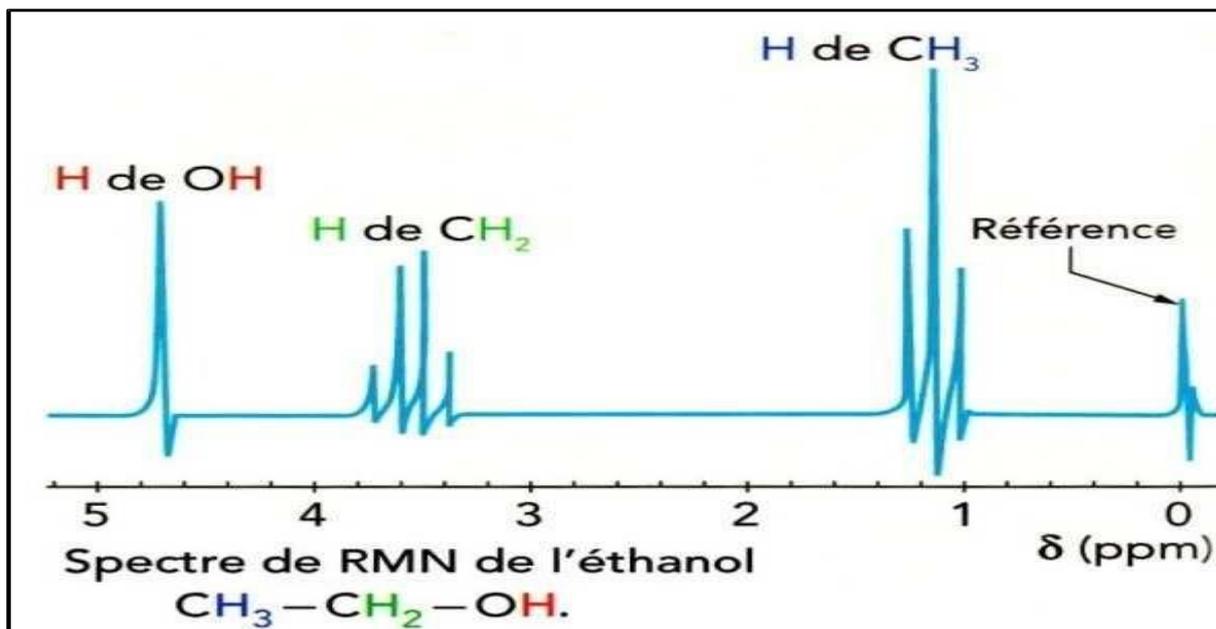


Figure 1 : spectres RMN- ^1H

CHAPITRE IV

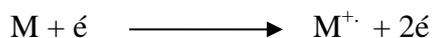
SPECTROMETRIE DE MASSE

V.1 Principe de base

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse /charge, donc éventuellement leur nature.

Le concept de la méthode apparaît dans la succession d'étapes auxquelles l'échantillon est soumis :

-Ionisation : l'échantillon porté sous forme de gaz ou de vapeur est ionisé dans la source de l'appareil. De nombreux procédés sont utilisables pour cette première étape. À ce stade, tout composé formé de molécules conduit à un mélange statistique d'ions de fragmentation.



M^+ est un cation-radical, appelé ion moléculaire. Il correspond à la masse molaire du composé

-Accélération : aussitôt formés, les ions sont extraits de cette partie de l'appareil, focalisés et accélérés par des lentilles électroniques, pour accroître leur énergie cinétique.

-Séparation : les ions sont alors « filtrés » suivant leur rapport masse/charge par l'analyseur, certains appareils combinant plusieurs types d'analyseurs en série.

-Détection : après séparation, les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un détecteur dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus.

IV.2 Spectre de masse

Le spectre de masse est un diagramme avec, en abscisse, le rapport m/z (en impact électronique, $z = 1$; m/z s'exprime alors en Dalton) et en ordonnée, l'intensité correspondant à l'abondance relative des ions; celle du pic le plus intense est fixée arbitrairement à 100.

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

- Le pic de base : c'est le pic le plus intense du spectre. Il correspond à l'ion le plus abondant donc le plus stable

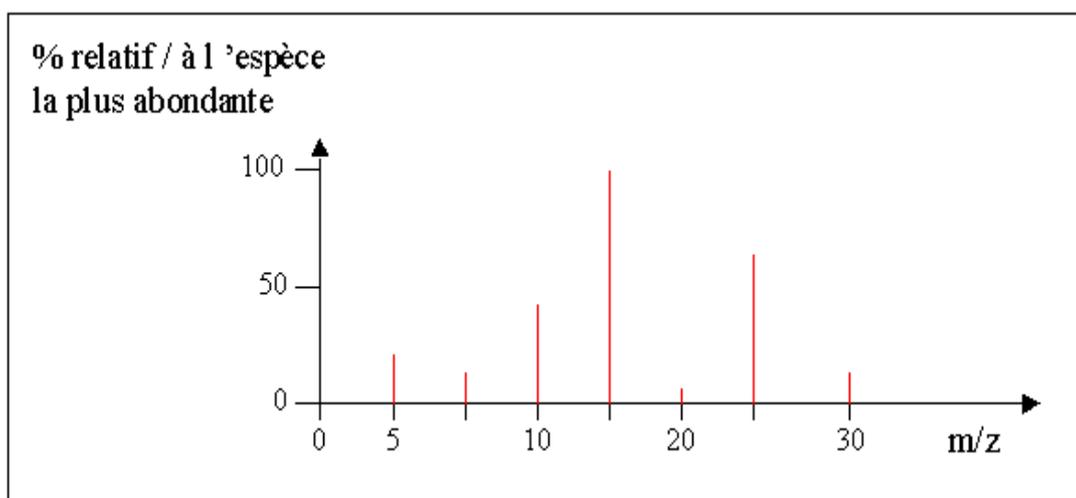
- Le pic moléculaire ou pic parent : il correspond à l'ion de nombre de masse égal à la masse moléculaire de la substance.

- Les pics fragments : ils correspondent aux différents ions fragments.

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

- Exploitation de l'ion moléculaire (la masse moléculaire, la parité, les isotopes, la formule brute...)

- Exploitation des ions fragments qui dépendent de la nature et de la structure de la molécule.



V. 3- Applications

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

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

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

ANNEXE

Tableau 1 : Absorptions en I.R. caractéristiques de certains groupes fonctionnels

<i>Fonction</i>	<i>Liaison</i>	<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Intensité</i>
<i>Alcène</i>	<i>νC-H</i> <i>δC-H</i>	2850-2962 1380-1385 et 1365-1370	<i>F, m</i> <i>F</i>
<i>Alcène</i>	<i>νC-H</i> <i>νC=C</i> <i>γC-H : R₂C=CH₂</i> <i>RCH=CHR (Z)</i> <i>RCH=CHR (E)</i>	3010-3095 1630-1670 985-1000 et 905-920 675-730 960-975	<i>m</i> <i>f</i> <i>F</i> <i>F</i> <i>F</i>
<i>Alcyne</i>	<i>νC-H</i> <i>νC≡C</i>	3300 2100-2250	<i>F</i> <i>f</i>
<i>Aromatique</i>	<i>νC-H</i> <i>νC=C</i> <i>γC-H</i> <i>monosubstitué</i> <i>o.disubstitué</i> <i>m.disubstitué</i> <i>p.disubstitué</i>	3030 1450-1600 690-710 et 730-770 735-770 680-725 et 750-800 790 et 840	<i>f</i> <i>3 à 4 bandes</i> <i>F et F</i> <i>F</i> <i>F et F</i> <i>F</i>
<i>Alcool-phénol</i>	<i>νO-H libre</i> <i>νO-H lié</i> <i>νC-O : alcool I- aire</i> <i>alcool II-aire</i> <i>alcool III-aire</i> <i>phénol</i>	3590-3650 3300-3550 1000-1075 1075-1150 1100-1200 1180-1260	<i>fine, F</i> <i>large, F</i> <i>F</i> <i>F</i> <i>F</i> <i>F</i>

<i>Aldéhyde</i>	$\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}-\text{H}$	1720-1740 2695-2700 et 2700-2800	<i>F</i> <i>m et m</i>
<i>Cétone</i>	$\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}=\text{O}$ dans $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	1650-1730 1670-1700	<i>F</i> <i>F</i>
<i>Ester</i>	$\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}-\text{O}$	1735-1750 1230-1260	<i>F</i> <i>m</i>
<i>Acide</i>	$\nu\text{O}-\text{H}$ $\nu\text{C}=\text{O}$ $\nu\text{C}-\text{O}$	2500-3000 1740-1800 1075-1190	<i>très large, F</i> <i>F</i> <i>m</i>
<i>Amine</i>	$\nu\text{N}-\text{H}$ $\nu\text{C}-\text{N}$	3300-3500 1020-1220	<i>m</i>
<i>Divers</i>	$\nu\text{C}-\text{Br}$ $\nu\text{C}-\text{Cl}$ $\nu\text{C}-\text{I}$	500-600 600-800 ≈ 500	<i>F</i> <i>F</i> <i>F</i>

Table 2 : Nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

<i>Liaison</i>	<i>Nature</i>	<i>Nombre d'onde cm⁻¹</i>	<i>Intensité</i>
<i>O-H alcool libre</i>	<i>Valence</i>	<i>3580-3670</i>	<i>F</i>
<i>O-H alcool lié</i>	<i>Valence</i>	<i>3200-3400</i>	<i>F; large</i>
<i>N-H amine primaire: 2 bandes</i>			
<i>secondaire: 1 bande</i>	<i>Valence</i>	<i>3100-3500</i>	<i>m</i>
<i>imine</i>			
<i>N-H amide -NH₂ 2 bandes</i>	<i>Valence</i>	<i>3100-3500</i>	<i>F</i>
<i>-NHR 1 bande</i>			
	<i>Valence</i>	<i>3300-3310</i>	<i>m ou f</i>
<i>C-H digonal (sp)</i>	<i>Valence</i>	<i>3000-3100</i>	<i>m</i>
<i>C-H trigonal (sp²)</i>	<i>Valence</i>	<i>3030-3080</i>	<i>m</i>
<i>C-H aromatique</i>	<i>Valence</i>	<i>2800-3000</i>	<i>F</i>
<i>C-H tétragonal (sp³)</i>	<i>Valence</i>	<i>2750-2900</i>	<i>2 bandes</i>
<i>C-H aldéhyde m;</i>	<i>Valence</i>	<i>2500-3200</i>	<i>F à m</i>
<i>O-H acide carboxylique</i>	<i>Valence</i>	<i>2100-2250</i>	<i>f</i>
<i>C≡C</i>	<i>Valence</i>	<i>2120-2260</i>	<i>F ou m</i>
<i>C≡N</i>	<i>Valence</i>	<i>1700-1840</i>	<i>F</i>
<i>C=O anhydride</i>	<i>Valence</i>	<i>1770-1820</i>	<i>F</i>
<i>C=O chlorure d'acide</i>	<i>Valence</i>	<i>1700-1740</i>	<i>F</i>
<i>C=O ester</i>	<i>Valence</i>	<i>1650-1730</i>	<i>F</i>
<i>C=O aldéhyde et cétone</i>	<i>Valence</i>	<i>1680-1710</i>	<i>F</i>
<i>C=O acide</i>	<i>Valence</i>	<i>1650-1700</i>	<i>F</i>
<i>C=O amide</i>	<i>Valence</i>	<i>1625-1685</i>	<i>m</i>
<i>C=C</i>	<i>Valence</i>	<i>1450-1600</i>	<i>2 bandes</i>
<i>C=C aromatique variable</i>	<i>Valence</i>	<i>1510-1580</i>	<i>F; 2bandes</i>
<i>N=O</i>	<i>Valence</i>	<i>1600-1680</i>	<i>F</i>
<i>C=N</i>	<i>Déformation</i>	<i>1560-1640</i>	<i>F ou m</i>
<i>N-H amine ou amide</i>	<i>Déformation</i>	<i>1415-1470</i>	<i>F</i>
<i>C-H tétragonal (sp³)</i>	<i>Déformation</i>	<i>1365-1385</i>	<i>2 bandes</i>

<i>C-H tétragonal (CH₃)</i>	<i>Valence</i>	<i>1300-1350</i>	<i>F; 2 bandes</i>
<i>S=O sulfones</i>	<i>Valence</i>	<i>1250-1310</i>	<i>F</i>
<i>P=O</i>	<i>Valence</i>	<i>1050-1450</i>	<i>F</i>
<i>C-O</i>	<i>Valence</i>	<i>1020-1220</i>	<i>m</i>
<i>C-N</i>	<i>Valence</i>	<i>1000-1250</i>	<i>F</i>
<i>C-C</i>	<i>Valence</i>	<i>1000-1040</i>	<i>F</i>
<i>C-F</i>	<i>Déformation</i>	<i>730-770 et 690-770</i>	<i>F ; 2 bandes</i>
<i>C-H aromatique monosubstitué</i>			
<i>C-H aromatique</i>	<i>Déformation</i>		<i>F</i>
<i>o-disubstitué</i>	<i>Déformation</i>	<i>735-770</i>	<i>F et m ; 2</i>
<i>m-disubstitué</i>	<i>Déformation</i>	<i>750-810 et 680-725</i>	<i>bandes</i>
<i>p-disubstitué</i>		<i>800-860</i>	<i>F</i>
<i>C-H aromatique trisubstitué</i>	<i>Déformation</i>		
<i>1,2, 3</i>	<i>Déformation</i>		<i>F et m ; 2</i>
<i>1, 2, 4</i>	<i>Déformation</i>	<i>770-800</i>	<i>bandes</i>
<i>1, 3, 5</i>		<i>685-720</i>	<i>F et m ; 2</i>
	<i>Valence</i>	<i>860-900</i>	<i>bandes</i>
	<i>Valence</i>		<i>F ; 2 bandes</i>
<i>C-Cl</i>	<i>Valence</i>	<i>700-800</i>	
<i>C-Br</i>		<i>600-750</i>	<i>F</i>
<i>C-I</i>		<i>500-600</i>	<i>F</i>

Table 3 : Valeurs de déplacement chimique en (ppm) de quelques protons en spectroscopie RMN.

Type d'hydrogène ^a	Déplacement chimique δ en ppm	
Me ₄ Si	0.0	
Alkyle primaire, RCH ₃	0.8-1.0	} Hydrogène des alcanes et des molécules apparentées
Alkyle secondaire, RCH ₂ R'	1.2-1.4	
Alkyle tertiaire, R ₃ CH	1.4-1.7	
Allylique (à côté d'une liaison double), $R_2C=C \begin{matrix} CH_3 \\ \\ R' \end{matrix}$	1.6-1.9	
Benzylique (à côté d'un noyau benzénique), ArCH ₂ R	2.2-2.5	} Hydrogènes adjacents à des groupes fonctionnels insaturés
Cétone, $R \begin{matrix} C \\ \\ O \end{matrix} CH_3$	2.0-2.5	
Alcyne, RC≡CH	1.7-3.1	
Chloroalcane, RCH ₂ Cl	3.6-3.8	} Hydrogènes adjacents à des atomes électro-négatifs
Bromoalcane, RCH ₂ Br	3.4-3.6	
Iodoalcane, RCH ₂ I	3.2-3.3	
Ether, RCH ₂ OR'	3.3-3.9	
Alcool, RCH ₂ OH	3.3-4.0	} Hydrogènes alcéniques
Alcène terminal, R ₂ C=CH ₂	4.6-5.0	
Alcène interne, $R_2C=CH \begin{matrix} \\ R' \end{matrix}$	5.2-5.7	
Benzène	7.3	
Aromatique, ArH	6.5-9.5	
Aldéhyde, $R \begin{matrix} C \\ \\ O \end{matrix} H$	9.5-10.2	
Hydroxyle alcoolique, ROH	0.5-5.0 (variable)	
Amine, RNH ₂	0.5-5.0 (variable)	
RCOOH, RSO ₃ H	10-12.0	

a) R, R' sont des groupes alkyles; Ar signifie groupe aromatique (et non l'argon).

CHAPITRE V

NOTIONS DE STRUCTURE ET DE SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

I. Structures électroniques des atomes

Les propriétés chimiques des éléments sont caractérisées par la structure des électrons entourant le noyau des atomes, nous devons donc étudier les règles et les lois s'appliquant aux électrons afin de connaître leur structure et leur répartition dans l'atome.

L'étude du rayonnement des corps noirs a permis à Max Planck, vers 1900, de formuler l'hypothèse de la quantification de l'énergie; de même que la matière est constituée de grains infiniment petits (les atomes), l'énergie est constituée de quantités infiniment petites, discontinues, appelées quanta d'énergie.

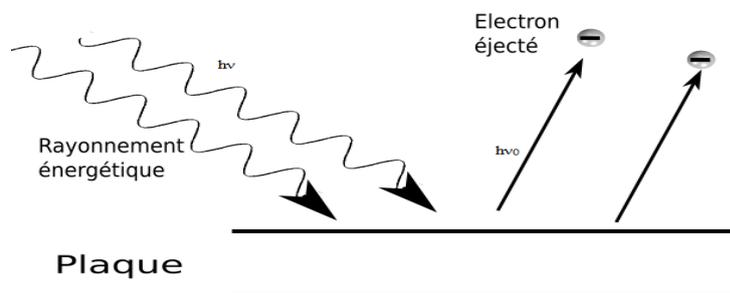
Cette hypothèse très importante a été prolongée par Einstein qui étudia l'effet photoélectrique et montra que tout rayonnement lumineux est constitué par des paquets d'énergie, les photons.

Chaque photon transporte une énergie donnée par la formule :

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

I. a. Effet photoélectrique

Heinrich Hertz de son côté, remarque que les surfaces métalliques (cuivre, zinc...) émettent des électrons dans certaines conditions lorsqu'il les irradie par la lumière ultraviolette d'énergie $h\nu$



Avec :

$h\nu$: énergie d'irradiation ou incidente

$h\nu_0$: énergie d'extraction des électrons

L'énergie lumineuse envoyée $h\nu$ est absorbée par le métal qui libère alors des électrons. La lumière peut donc amener un métal à émettre des électrons, ce phénomène est l'effet photoélectrique.

Trois cas peuvent être observés selon le métal irradié :

-Si $h\nu < h\nu_0$; la radiation envoyée est insuffisante pour extraire (arracher) des électrons au métal.

-Si $h\nu = h\nu_0$; la radiation envoyée est juste suffisante pour extraire des électrons au métal (ce qui correspond à l'énergie d'ionisation du métal)

-Si $h\nu > h\nu_0$; la radiation envoyée extrait des électrons au métal et l'excédent d'énergie est utilisé par les électrons comme énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} m v^2$, dans ce cas il y a effet photoélectrique, et nous pourrions écrire la relation :

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

I. b. Dualité onde-corpuscule

Max Planck voit l'énergie comme une onde lumineuse puisque

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Or, Albert Einstein a montré l'équivalence masse-énergie $\Delta E = m c^2$ (2)

$$(1) \text{ et } (2) : m c^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{donc} : \lambda = \frac{h}{m c}$$

Avec :

h : constante de Planck ($h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ j.s).

ν : fréquence du rayonnement lumineux

c : vitesse ou célérité de la lumière

λ : longueur d'onde

Cette relation traduit en fait le double aspect de la lumière

-Aspect ondulatoire : (longueur d'onde, fréquence) mis en évidence dans les expériences de diffraction

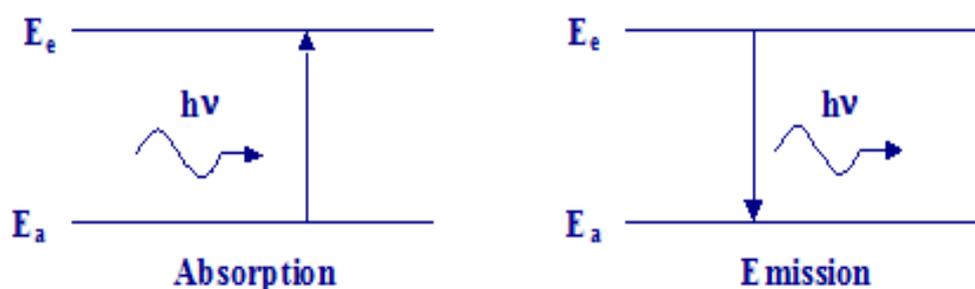
-Aspect corpusculaire (les photons)

Notons que si l'on considère l'inverse de la longueur d'onde, nous définirons le nombre d'onde : $\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

I. 2. Spectroscopie atomique

L'une des principales techniques expérimentales pour déterminer les structures électroniques des atomes est la spectroscopie, qui consiste à détecter et analyser le

rayonnement émis ou absorbé par une espèce. L'enregistrement de l'intensité du rayonnement émis ou absorbé par atome en fonction de la fréquence, de longueur d'onde ou de nombre d'onde constitue ce que l'on appelle son spectre. Le spectre d'un atome est composé d'une série de raies, ou des pics d'émission ou d'absorption. Tous les spectres obtenus de cette façon montrent que le rayonnement est formé de plusieurs raies spectrales étroites qui apparaissent sur des diagrammes complexes. Elles sont caractéristiques de l'élément et les atomes sont responsables de l'émission. Pour émettre le spectre atomique, une substance doit contenir des atomes libres. Le spectre de l'atome d'hydrogène est relativement simple et a été la base des premières interprétations théoriques.



I. 2. 1. Spectre de l'atome de l'hydrogène

Expérimentalement, le spectre de l'atome de l'hydrogène est obtenu en excitant les atomes d'hydrogène par une décharge électrique. Lors du retour des atomes excités vers des états d'énergie inférieurs, il y a émission de rayonnement électromagnétique conduisant à un spectre de raies, chaque raie correspondant à une fréquence caractéristique. On obtiendrait pour d'autres éléments des spectres d'émission analogues, mais les raies correspondent à d'autres fréquences.

L'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène montre que les valeurs des fréquences du spectre obéissent à une loi simple (loi de Balmer) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \nu = \frac{1}{\lambda}$$

ν : nombre d'onde,

R_H : constante de Rydberg = $1.097 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$

n_1 et n_2 : nombres quantiques entiers

Le spectre observé formera des groupes de raies lumineuses. Chaque groupe de raies est appelé ‘ une série ’ et porte le nom qui l’a découverte.

On distingue plusieurs séries de raies :

$n_1 = 1$ avec $n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$ série de Lyman (UV)

$n_1 = 2$ avec $n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots$ série de Balmer (visible)

$n_1 = 3$ avec $n_2 = 4, 5, 6 \dots$ série de Paschen (IR)

$n_1 = 4$ avec $n_2 = 5, 6 \dots$ série de Brackett (IR)

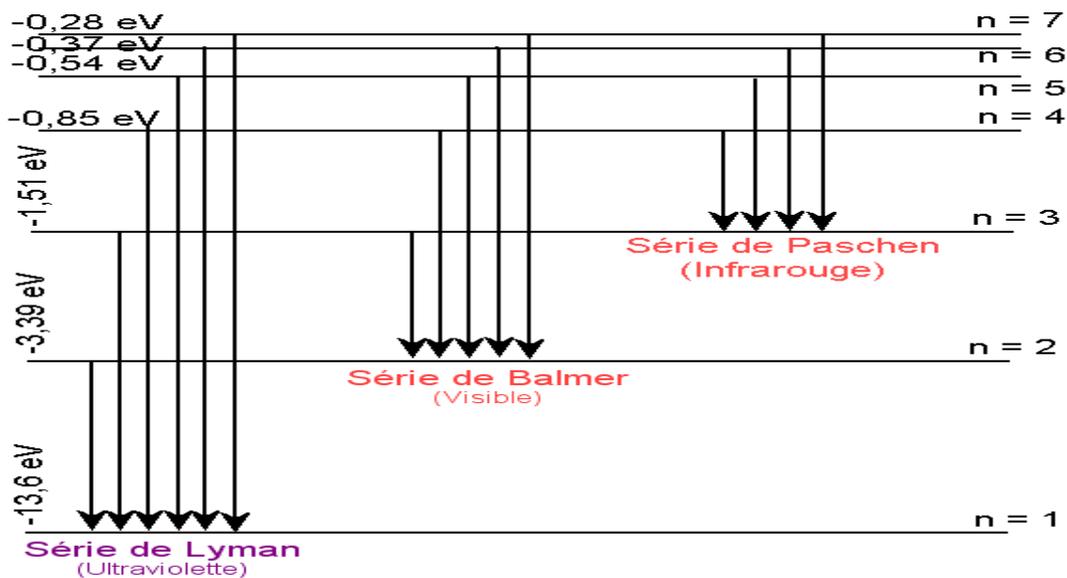


Figure 1 : Niveaux d’énergie et transitions pour l’atome d’hydrogène

I. 2. 2. Interprétation théorique du spectre

Les valeurs des longueurs d’onde mesurées pour les raies spectrales de l’hydrogène ont permis à Niels Bohr, dès 1913, une première interprétation théorique de la structure interne de cet atome particulièrement simple (deux particules : un électron et un proton). La loi de Bohr est la conséquence de la relation $E = h\nu = hc/\lambda$. Elle relie la suite discrète des valeurs de longueur d’onde λ d’un spectre de raies d’un atome avec la suite discrète de ses niveaux d’énergie. Le modèle théorique de Bohr a permis d’établir que l’énergie de l’électron sur une orbite de rang ‘n’ ne dépend que de ce numéro appelé alors nombre quantique et de retrouver par un calcul théorique la constante R_H de Rydberg, en très bon accord avec la valeur expérimentale.

Le modèle de Bohr satisfaisant pour l'hydrogène est incapable d'interpréter le doublement des raies qui apparaît si on induit un champ magnétique ainsi que les spectres des atomes polyélectroniques, de ce fait, en plus du 1^{er} nombre quantique principale n induit précédemment, trois autres nombres quantiques ont été nécessaires, ce sont l , m et s .

I. 2. 3. Nombres quantiques

Le modèle de Bohr satisfaisant pour l'hydrogène est incapable d'interpréter le doublement des raies qui apparaît si on induit un champ magnétique ainsi que les spectres des atomes polyélectroniques, de ce fait, en plus du 1^{er} nombre quantique principale n induit précédemment, trois autres nombres quantiques ont été nécessaires, ce sont l , m et s .

a. Nombre quantique secondaire l

Chaque raie de spectre d'un atome polyélectroniques est, en fait, démultipliée en raies plus fines ; chaque couche contient donc n sous couche. On définit chaque sous-couche par un nombre quantique l , tel que :

$$0 < l < n - 1$$

Il définit une sous-couche électronique, ou un sous-niveau d'énergie.

$l = 0$: sous-couche s $l = 1$: sous-couche p

$l = 2$: sous-couche d $l = 3$: sous-couche f

b. Nombre quantique magnétique m

Dans un champ magnétique interne, on observe une démultiplication des raies des spectres atomiques, donc une démultiplication des niveaux d'énergie de chaque sous-couche (effet Zeeman)

Chaque sous couche correspondant à la valeur l du 2^{ème} nombre quantique est démultipliée en $2l + 1$ état énergétique, on caractérise ces états par un nombre entier m , tel que :

$$-l < m < l$$

m définit l'orientation de l'orbitale :

$l = 0$: $m = 0$: 1 seule orientation : 1 orbitale s : 1 case quantique

$l = 1$: $m = -1; 0; 1$: 3 orientations : 3 orbitales p de même énergie donc 3 cases quantiques

c. Nombre quantique de spin s

Lorsqu'on emploie des spectroscopies à grand pouvoir de résolution, un grand nombre de raies d'émission apparaissent constituées de deux, trois quatre raies très rapprochées.

Pour expliquer cette multiplication des raies et certaines expériences, telles que l'action du champ magnétique sur les atomes, il faut faire intervenir un quatrième nombre quantique pour décrire l'électron, le nombre quantique de spin s .

Le nombre quantique s ne peut prendre qu'une valeur $s = + \frac{1}{2}$.

Introduit par Uhlenbeck et Goudsmit, pour expliquer la structure du doublet des métaux alcalins, ce nombre s ne doit pas être confondu avec l'état de s qui correspond à $l = 0$.

La fonction d'onde qui décrit l'électron est alors le produit de la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ par la fonction qui décrit le spin $f(\sigma)$

-Moments orbitaux et moment de spin

En mécanique quantique, la notion de trajectoire disparaît ; néanmoins, le moment cinétique orbital noté L (paramètre caractérisant le comportement d'une particule en rotation), caractérise toujours le mouvement de l'électron mais ne prend que les valeurs :

$$L = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \text{ avec } l \text{ entier : } 0 \leq l \leq n-1$$

L : le nombre quantique secondaire caractérisant le moment cinétique orbital de l'électron. La composante du moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz (axe de quantification privilégiée) a pour valeurs propres :

$$L_z = m \frac{h}{2\pi} \text{ avec :}$$

Où m le nombre quantique magnétique

Aussi, l'expérience montre que l'électron possède quand même un moment cinétique qui est le moment cinétique de spin S , son module est donné par la relation :

$$S = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)}$$

Les résultats expérimentaux ont montré que $S = 1/2$, donc, $m_s = \pm 1/2$

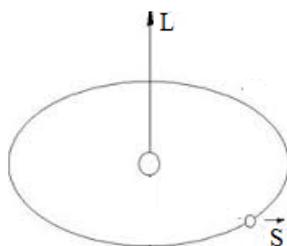


Figure 2 : couplage spin-orbite est une interaction entre le moment magnétique orbital et de spin

- Couplage spin-orbite

Le spin électronique a une autre incidence sur les énergies des atomes. Un électron possède un moment angulaire de spin, il présente donc un moment magnétique dû à son spin car les charges en mouvement induisent un champ magnétique. De même, un électron possédant un moment angulaire orbital (c'est-à-dire, un électron situé dans un orbitale avec $l > 0$) représente en fait un courant électrique et présente donc un moment magnétique dû à son moment angulaire orbital. L'interaction entre le moment magnétique orbital et de spin est appelée couplage spin-orbite. La force du couplage et son effet sur les niveaux d'énergie de l'atome dépend des orientations relatives des moments magnétiques de spin et orbital, donc des orientations relatives des deux moments angulaires

Couplage de Russell-Saunders ou LS

Le moment angulaire total représenté par un vecteur J est la résultante du moment angulaire orbital L et du moment de spin S . Il a une valeur maximale si L et S sont parallèles, une valeur minimale si L et S sont antiparallèles et un ensemble discret de valeurs intermédiaires si S est plus grand que $1/2$.

Pour connaître cette série de valeurs discrètes, la série de Clebsch-Gordan, issue d'une analyse sur la façon dont les moments angulaires quantifiés peuvent se combiner pour donner un moment angulaire total également quantifié, nous permet de connaître les différentes valeurs du nombre quantique J :

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2 \dots |L-S|$$

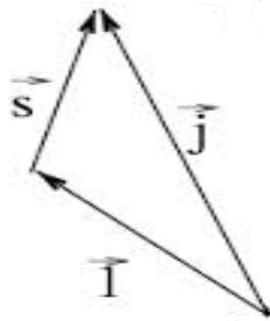


Figure.3. Moment cinétique total

I. 3. Spectres optiques

Compte tenu de l'énergie des photons aux fréquences optiques, on constate que les transitions correspondant à l'émission ou à l'absorption du rayonnement dans ce domaine de fréquence ne peuvent mettre en jeu que les électrons de la couche la plus externe de l'atome (électrons optiques, encore appelés électrons de valence).

Le cas le plus simple, après celui de l'atome hydrogène, est celui des atomes dont la couche externe ne comporte qu'un seul électron, tandis que les couches internes sont complètes. C'est, en particulier, le cas des atomes alcalins (Li, Na, K...). On peut considérer que l'électron externe se meut dans le champ de forces central créé par le noyau et l'ensemble des couches internes complètes. Il s'agit donc d'un atome à un seul électron optique.

I. 3. 1. Etude du spectre optique d'un atome alcalin

a. Diagramme de niveau d'énergie

Une configuration électronique correspond à un état énergétique de l'atome. Chaque état d'énergie atomique peut être représenté symboliquement par un terme spectroscopique.

Les niveaux d'énergie sont désignés symboliquement de la façon suivante :

$$2S+1 X_J$$

-Où X indique la valeur de L = S, P, D, F et G qui indiquent le nombre quantique de moment cinétique orbital total de la structure électronique du niveau de l'atome (ou de l'ion) considéré, désigné en général par L, avec la correspondance suivante :

$L = 0$	1	2	3	4
↓	↓	↓	↓	↓
S	P	D	F	G

-Le chiffre en exposant à gauche est la valeur $(2S + 1)$, où S est le nombre quantique du spin électronique total de la structure. Pour un couple donné de valeurs de L et S , il ya $2S+1$ valeurs de J si $L > S$. la somme $2S + 1$ est appelée la multiplicité de l'état. On parlera d'état singulet, doublet ou triplet ... suivant que la multiplicité est 1, 2 ou 3...

-Le chiffre en indice à droite indique le nombre quantique de moment cinétique électronique total, orbital L plus spin S , combinés selon des règles imposées par la quantification des moments cinétiques ; il est désigné en général par la lettre J .

-On peut ajouter, devant le symbole principal, le nombre quantique n de l'électron considéré (numéro de la couche).

Remarque :

-Ces nombres quantiques concernent la structure électronique dans son ensemble et non les orbitales électroniques individuelles.

-Toutes les transitions par émission ou absorption de rayonnement électromagnétique ne sont pas permises ; il existe des règles de sélection, certaines strictes, d'autres un peu moins, qui restreignent fortement les possibilités de transition.

Les transitions entre niveaux fins obéissent aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\Delta L = \pm 1 \text{ pour un atome à un électron})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf } J = 0 \rightarrow J = 0$$

b. Structure fine des raies spectrales

Le couplage spin-orbite explique cette structure fine. Beaucoup de raies, qui paraissent simple lorsqu'on les observe avec un spectroscopie ordinaire, sont en fait des multiples. Prenons le cas de la raie D du sodium qui un doublet. Quand l'électron saute de l'orbitale 3p à l'orbitales 3s, la lumière émise est jaune.

Quand l'électron de valence se trouve dans l'orbitale 3p, l'état est excité.

$$L = 1, s = \frac{1}{2} \text{ donc } J = L + S = \frac{3}{2} \text{ et } J - S = \frac{1}{2}$$

Cet état p est un état doublet, il ya deux valeur de J , donc deux niveaux d'énergie.

Exemple

Ecrire les termes spectroscopiques de la configuration de l'état fondamental de titane

Détermination des termes spectraux de l'ion à l'état fondamental.

-Le Titane Ti^{3+}

-Configuration électronique externe de Ti^{3+} : (sous-couches pleines) $3d^1$

$Ti (Z = 22) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

$Ti^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$

$l = 2 \longrightarrow X=D$

$s = \frac{1}{2} \longrightarrow 2s+1 = 2$

$j = 2 + \frac{1}{2} \dots, |2 - \frac{1}{2}| = 5/2, 3/2$

Termes spectraux correspondant à $3d^1$: ${}^2D_{5/2}$ et ${}^2D_{3/2}$. Sans effet de couplage LS, le terme est 2D . Par effet de couplage LS, on a une structure fine mise en évidence sur le diagramme des niveaux d'énergie suivant :

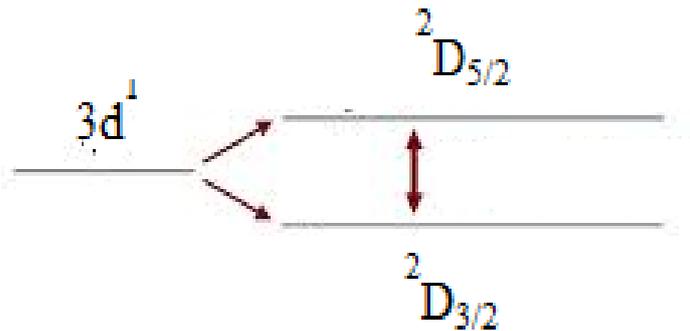


Figure 2 : dédoublement des niveaux d'un terme spectroscopique dû au couplage spin-orbite

c. Spectres optiques du sodium

Le sodium présente sur son spectre d'émission une raie jaune dédoublée vers 590 nm.

Na : nombre d'électron $Z = 11$

-Etat fondamental du sodium : $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1$; un seul électron se trouve dans la couche M, précisément la sous couche 3s

$l = 0 \quad X=S$

$s = \frac{1}{2} \quad 2s+1 = 2 \quad j = |0 - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$

Il existe un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental : ${}^2S_{1/2}$.

-Etat excité: $(1s^2 2s^2 2p^6) 3p^1$

$$l = 1 \quad X=P$$

$$s = 1/2 \quad 2s+1 = 2$$

$$j = l+s, \dots, l-s = 3/2, 1/2$$

Termes spectraux de la configuration de l'état excité correspondant à $3p^1$: $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$.

On représente ce résultat sur un diagramme et on constate qu'il y a deux transitions possibles obéissant aux règles de sélection :

$$S = 0 \quad L = -1 \quad (P \rightarrow S) \quad J = 0 \quad (^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$$

$$S = 0 \quad L = -1 \quad (P \rightarrow S) \quad J = -1 \quad (^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$$

L'écart énergétique entre les niveaux fins est faible ; les raies observées sur le spectre optique correspondant au doublet jaune de la raie de résonance du sodium, raie D_1 à 589,76 nm et raie D_2 à 589,16 nm. Ces deux raies sont très intenses et dominent le spectre visible en donnant la couleur jaune typique des lampes à sodium.

La fraction des raies (17 cm^{-1}) reflète le dédoublement des niveaux du terme spectroscopique 2P

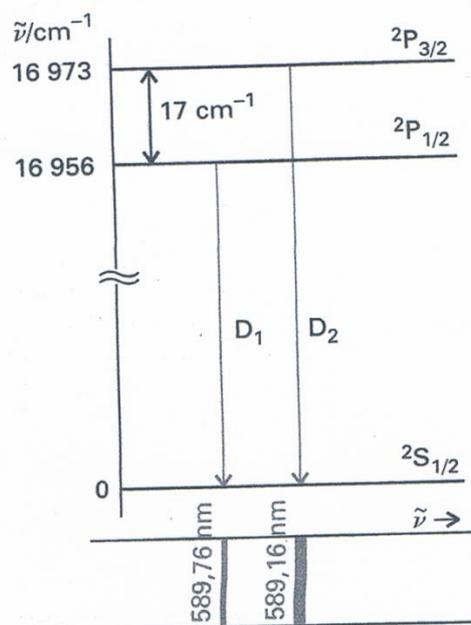


Figure 3. Diagramme des niveaux d'énergies associés aux raies D du sodium

I. 4. Spectroscopie d'absorption atomique et émission de flamme

Généralités

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans pratiquement toute sorte d'échantillon, un ou plusieurs éléments pré-définis (métaux ou non-métaux) choisis dans une liste en contenant environ 70. Les appareils correspondants permettent, pour la plupart d'entre eux, d'exécuter des dosages en suivant l'une ou l'autre de ces méthodes, bien que le principe des mesures soit différent. La sensibilité permet d'atteindre pour certains éléments des concentrations inférieures au $\mu\text{g/L}$ (ppb). Les applications sont très nombreuses.

I. 4. 1. Effet de la température sur un élément

Pour comprendre le principe de l'absorption atomique et l'émission de flamme on peut se reporter à une expérience due à Kirchhoff, vieille de plus d'un siècle, dans laquelle il a montré que les gaz incandescents absorbent aux mêmes longueurs d'onde que celles qu'ils peuvent émettre. Lorsqu'on disperse la lumière d'un arc électrique (servant à l'époque de source de lumière blanche), avec un prisme, on obtient un spectre continu. Si on substitue à la source précédente un bec Bunsen dans lequel on projette un peu de chlorure de sodium, on obtient le spectre d'émission de cet élément formé de raies (images de la fente d'entrée) dont le doublet jaune bien connu et situé à 589 nm (fig.3). Cette partie de l'expérience illustre l'émission de flamme. Enfin, si on associe sur le même trajet optique les deux sources précédentes, arc électrique puis flamme du bec Bunsen, on obtient un spectre qui comporte des raies sombres à l'endroit des raies d'émission du sodium. Ce « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent les mêmes fréquences que les atomes de sodium excités émettent.

Cette expérience traduit l'existence d'états d'énergie potentielle parfaitement définis pour tout atome et qui dépendent de sa configuration électronique. Lorsqu'un atome à l'état libre est porté à température élevée ou irradié avec une source lumineuse du domaine du proche UV /Visible, on favorise le passage d'un de ses électrons externes, de l'état fondamental où il se trouve normalement, à un état excité. Ce transfert correspond à une absorption d'énergie. Inversement, lorsque l'atome revient

spontanément à son état fondamental, il peut ré-émettre cet excédent d'énergie sous forme d'un ou plusieurs photons. Dans l'expérience précédemment décrite, la flamme provoque les transitions les plus probables de l'atome de sodium (fig. 3).

La loi de répartition de Maxwell-Boltzmann permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition. En désignant par N_0 le nombre d'atomes à l'état fondamental et par N_e celui à l'état excité, on a :

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

T : Température absolue en kelvins

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

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

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

Exemple

L'atome de sodium a pour configuration fondamentale (Ne) $3s_{1/2}$ et pour niveau fondamental $2s_{1/2}$. Il ya deux transitions permises lorsque l'électron 3s passe sur la sous-couche 3p :

$3s_{1/2}$ $2p_{1/2}$ (589.6 nm)

$3s_{1/2}$ $2p_{3/2}$ (589 nm)

En émission, les transitions inverses

$2p_{1/2}$ $3s_{1/2}$

$2p_{3/2}$ $3s_{1/2}$

Conduisent au fameux doublet jaune du sodium.

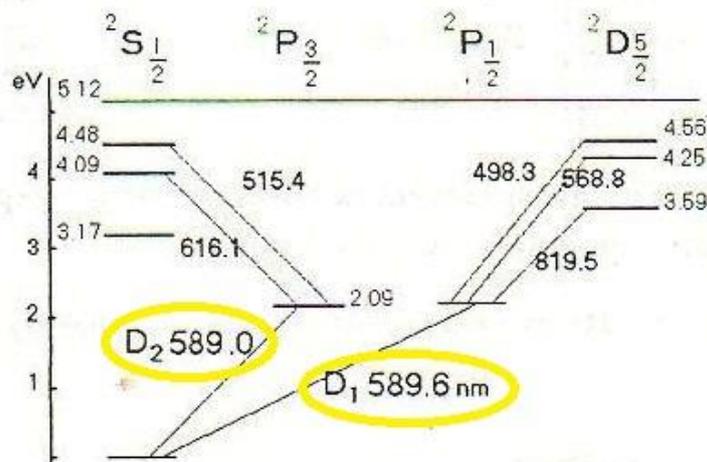


Figure 4. Quelques niveaux excités de l'atome de sodium

Chaque transition atomique correspond à une émission ou une absorption d'énergie, répartie sur un intervalle très étroit de longueur d'onde, ce qui correspond à la largeur naturelle de la raie. Celles-ci dépendent de la température. Elle passe de 10^{-5} nm dans les conditions idéales à environ 0,002 nm à 3 000 K. En réalité les imperfections des spectroscopes sont responsables d'un élargissement bien plus grand de l'image des raies.

Tableau 1 : Transition des éléments chimiques

élément	transition (nm)	E (eV)	g	2000 K	3000 K	4000 K
Na	589	2,10	2	$1,03 \times 10^{-5}$	$5,95 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{-3}$
Ca	423	2,93	3	$1,25 \times 10^{-7}$	$3,60 \times 10^{-5}$	$6,12 \times 10^{-4}$
Cu	325	3,82	2	$4,77 \times 10^{-10}$	$7,69 \times 10^{-7}$	$3,09 \times 10^{-5}$
Zn	214	5,79	3	$7,81 \times 10^{-15}$	$5,68 \times 10^{-10}$	$1,53 \times 10^{-7}$

I. 4. 2. Dosages par absorption atomique et émission de flamme

Le dosage des éléments par ces méthodes implique que l'on puisse relier leur concentration à l'intensité de l'absorption ou de l'émission lumineuse correspondante. Les méthodes font appel aux protocoles classiques avec établissement d'une courbe d'étalonnage à partir de solutions synthétiques de concentration croissante en analyte.

a. Dosages par absorption atomique

L'absorbance de l'élément dans la flamme dépend du nombre d'atomes N_0 restés à l'état fondamental sur le trajet optique. On procède par des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage.

$$A = k \cdot c$$

A : absorbance

c : concentration de l'élément

k : coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

La comparaison s'arrête là avec la relation de Beer et Lambert (on ne calcule pas le coefficient d'absorption). L'appareil affiche l'absorbance en faisant le rapport des intensités transmises en l'absence, puis en présence de l'échantillon. La linéarité n'est effective que pour les concentrations faibles (typiquement en dessous de 3 ppm).

On mesure l'intensité transmise avec échantillon, I , sans échantillon (solvant seul), I_0 et on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance : $T = I/I_0$

Le pourcentage de transmittance $T \% = 100 I/I_0$

Le pourcentage d'absorption $\% A = 100 - \% T$

L'absorbance: $A = \log I_0/I$

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l c$$

ϵ est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données, l est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) et c la concentration en espèce absorbante.

La loi de Beer-Lambert est démontrée dans le cours « Spectrométrie UV-visible »

B. Dosages par émission de flamme

Pour une population de n atomes excités, l'émission lumineuse I_e dépend du nombre dn d'entre eux qui retournent à l'état fondamental pendant l'intervalle de temps dt : ($dn/dt = kn$). Comme n est proportionnel à la concentration de l'élément dans la partie chaude de l'appareil, l'intensité lumineuse émise I_e , qui varie comme dn/dt , est elle-même proportionnelle à la concentration :

$$I_e = K \cdot c$$

Cette formule n'est valable ici encore que pour les faibles concentrations et en l'absence d'autoabsorption ou d'ionisation. Comme précédemment la mise au point d'un dosage par émission de flamme exige un étalonnage de l'appareil avec une gamme de standards.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Emile BIEMONT, spectroscopie moléculaire, De Boeck, 2008.
2. O. Benali-BAITICH, A. BOUCEKKINE, problèmes de spectroscopie moléculaire, 1997 OPU, 3^{ème} édition, 2006.
3. R. OUAHES, chimie générale, OPU, 2003.
4. Abbes BOUKHARI, spectroscopie, OPU.
5. Nadia OUABADI, précis de structure de la matière. OPU, 2007.
6. Francis ROUESSAC, Annick ROUESSAC, analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, 6^{ème} édition, 2004.
7. Marcel CHAVANNE, Armand JULLIEN, Germain ODERMATT, 2^{ème} édition Chimie organique expérimentale, 1991.
8. Manfred HESSE, Herbert MEIER et Bernd ZEEH, Méthodes spectroscopiques pour chimie organique, Masson, 1997.
9. Skoog WEST HOLLER, chimie analytique, De Boeck, 2002.
10. Peter W. ATKINS, chimie physique, De Boeck, 2000.