

I Spectroscopie d'absorption

1 Principe

Un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ choisie est envoyé sur un échantillon à analyser. L'intensité transmise I est mesurée à l'aide d'un détecteur. La mesure est faite pour un échantillon de référence (le solvant seul si l'échantillon est une solution) : l'intensité mesurée est notée I_0 . Alors :

- la **transmittance** de l'échantillon à cette longueur d'onde est $T = \frac{I}{I_0}$, sans unité (souvent en %) ;
- l'**absorbance** de l'échantillon est $A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$, sans unité (valeurs entre 0 et 3).

Si l'échantillon analysé absorbe les radiations de longueur d'onde λ , alors $I < I_0$ et $T < 1$ et $A > 0$.

Rappel de la **loi de Beer-Lambert** pour des solutions pas trop concentrées :

$$A = \sum_i \varepsilon_i \ell [X_i]$$

où X_i sont les espèces absorbant à la longueur d'onde λ , ℓ la longueur de solution traversée et ε_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce X_i à la longueur d'onde λ pour le solvant donné.

La courbe représentant A ou T en fonction de λ est le **spectre d'absorption** de l'échantillon.

Les radiations ne sont absorbées que si les photons associés ont une énergie correspondant à une **transition** possible dans les niveaux d'énergie des molécules de l'échantillon. Voir la figure 3 p. 410.

2 Spectroscopie UV-visible

Gamme de longueurs d'onde : entre 200 nm (proche ultraviolet) et 800 nm, voire jusqu'à 1 400 nm (proche infrarouge). Les énergies correspondantes sont entre 1 eV et 6 eV. Ce sont les énergies de **transitions électroniques des électrons externes** des atomes constituant l'échantillon analysé.

Le spectre d'absorption (A en fonction de λ) permet de repérer le **maximum d'absorption** et, par complémentarité, de prévoir la **couleur** de la solution.

La spectroscopie UV-visible est peu utilisée pour l'identification de molécules (pas assez spécifique).

3 Spectroscopie IR

Gamme de longueurs d'onde : entre 1 μm et 25 μm (énergies entre 1 eV et 0,05 eV). Ce sont les énergies de **vibration des liaisons covalentes** des molécules constituant l'échantillon. Par exemple, les modes de vibration d'un groupement $-\text{CH}_2$ sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Étirement		Cisaillement	Bascule	Agitation	Torsion
symétrique	antisymétrique				

Traditionnellement, la **transmittance** est représentée en fonction du **nombre d'onde** $\sigma = 1/\lambda$ en cm^{-1} .

Un spectre d'absorption infrarouge présente des **bandes d'absorption**. La **position**, l'**intensité** (ou profondeur) et la **largeur** d'une bande d'absorption permettent d'identifier les **groupes caractéristiques** d'une molécule et les **liaisons hydrogène** entre molécules.

Voir la figure 9 p. 114 (ou le rabat de troisième de couverture du livre) pour les valeurs de nombres d'onde caractéristiques de certains groupements. Voir la figure 13 p. 115 et le paragraphe 2.4 p. 115 pour le lien entre liaisons hydrogène et spectre IR.

Déterminer la fonction d'une molécule à partir de son spectre infrarouge

Le processus ci-dessous appliqué dans l'ordre permet l'analyse d'un spectre infrarouge dans les cas simples étudiés en Terminale S.

1. Rechercher $C = O$ (bande intense dans la zone $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ à $1\ 820\text{ cm}^{-1}$) : si elle est présente,
 - rechercher $O - H$, très large dans la zone $2\ 400\text{ cm}^{-1}$ à $3\ 400\text{ cm}^{-1}$: **acide carboxylique** (si le $O - H$ est libre, c'est-à-dire sans liaison hydrogène, alors il ne forme qu'une fine bande vers $3\ 650\text{ cm}^{-1}$);
 - rechercher $N - H$, un ou deux pics vers $3\ 500\text{ cm}^{-1}$, un vers $1\ 600\text{ cm}^{-1}$: **amide**;
 - rechercher $C - O$ intense vers $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ à $1\ 300\text{ cm}^{-1}$: **ester**;
 - rechercher $C - H$ du carbone du $C = O$ (deux bandes vers $2\ 750\text{ cm}^{-1}$ et $2\ 850\text{ cm}^{-1}$) : **aldéhyde**;
 - si aucune de ces bandes n'est présente : **cétone**.
2. Si $C = O$ est absente,
 - rechercher $O - H$ et $C - O$ (voir ci-dessus) : **alcool**;
 - rechercher $N - H$ (voir ci-dessus) : **amines** primaires et secondaires;
 - rechercher $C - O$ sans $O - H$: **éther-oxydes** (présence du groupement $C - O - C$).
3. Rechercher $C = C$ ($1\ 650\text{ cm}^{-1}$) et $= C - H$ (après $3\ 000\text{ cm}^{-1}$) : **alcènes** et **composés aromatiques**.
4. On a affaire à un **alcane** si :
 - aucune des informations ci-dessus n'a été observée;
 - les absorptions principales sont dans la région des $C - H$ au-dessous de $3\ 000\text{ cm}^{-1}$;
 - le spectre est très simple.

II Spectroscopie RMN du proton

1 Principe

Placés dans un champ magnétique, les noyaux de certains atomes peuvent interagir avec des rayonnements électromagnétiques radio. Ils résonnent à certaines fréquences bien précises (c'est-à-dire qu'ils absorbent ces fréquences), dépendant de leur environnement chimique et du champ magnétique utilisé. Par exemple, le proton (noyau de l'hydrogène) interagit avec un rayonnement de fréquence voisine de 42 MHz dans un champ de 1 T ; l'énergie des transitions correspondantes (transitions de spin) est 10^{-7} eV.

Lors de la désexcitation du noyau, la radiation émise permet de mesurer précisément la fréquence de résonance. Le tracé du **spectre RMN** montre les pics de résonance qui donnent des indications sur les atomes d'hydrogène de la molécule étudiée et sur leur voisinage.

2 Exploitation d'un spectre RMN du proton

Un spectre RMN présente en abscisse un nombre appelé **déplacement chimique**, noté δ , exprimé en partie par million, dépendant de la fréquence à laquelle la molécule est excitée. Un spectre RMN s'analyse selon quatre critères.

- a. Le **nombre de signaux** dans le spectre est égal au nombre de groupes de **protons équivalents**. Des protons sont équivalents s'ils sont dans des atomes d'hydrogène liés à un même atome de carbone ou jouant des rôles identiques dans le cas d'une molécule symétrique. Des protons équivalents ne donnent lieu qu'à un signal (un seul déplacement chimique).
- b. La **position** du signal indique, en utilisant une table, à quel environnement les protons sont reliés. Voir la figure 16 p. 117 du livre (ou dans le rabat de la troisième de couverture).
- c. L'**aire** d'un signal donne le nombre de protons équivalents contenus dans le groupe de protons responsable du signal. Cette aire est souvent visualisée sur une **courbe d'intégration** présentant des sauts proportionnels au nombre de protons concernés.
- d. La **multiplicité** du signal est le nombre de pics dans le signal. Elle dépend du nombre de **protons voisins** : on dit que H_a et H_b sont voisins s'ils sont dans la configuration $H_a - C - C - H_b$. La multiplicité du signal est égale au nombre de protons voisins des protons du signal, plus 1 (**règle des $n+1$ -uplets**).

Voir l'exemple du livre p. 119.