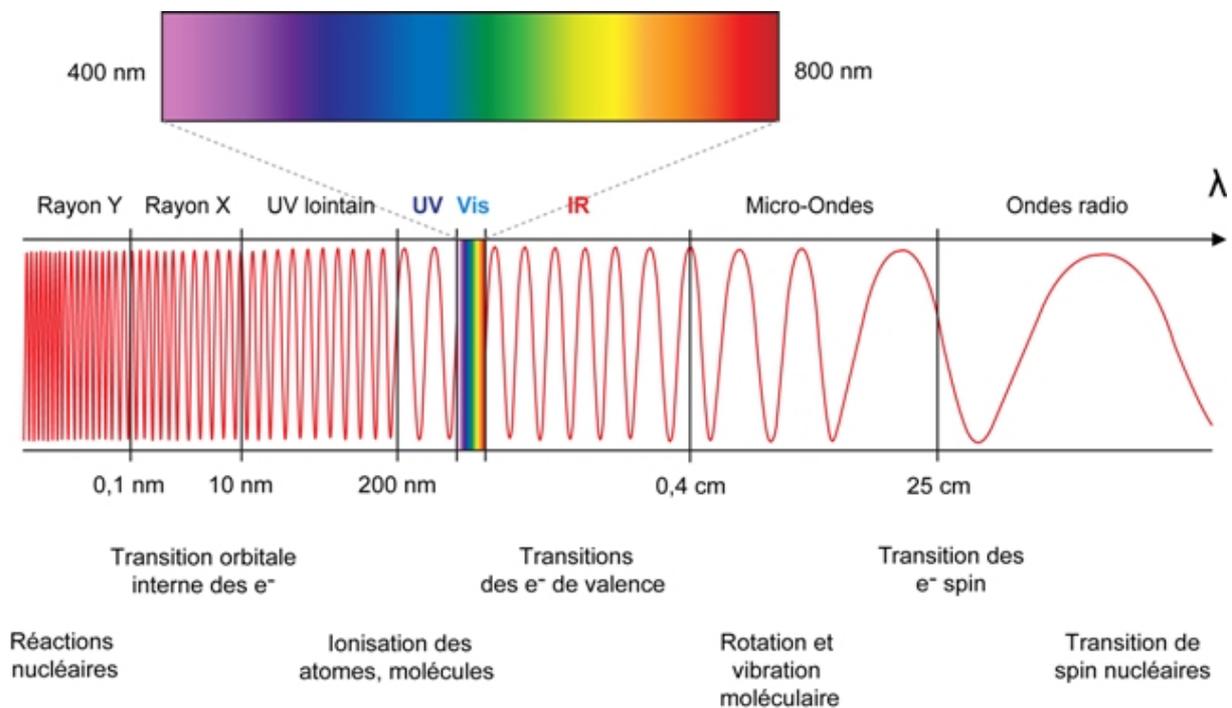


# Chapitre 8

## Analyses par spectroscopie

Les méthodes spectroscopiques utilisées en analyse chimique sont non destructives ; l'échantillon étudié est soumis, sans être dégradé, à un rayonnement électromagnétique (UV, visible, IR ou radio ...). Selon l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique envisagé, les mesures effectuées permettent d'obtenir des informations sur la composition ou la structure de l'échantillon étudié.

### Spectre des ondes électromagnétiques et transitions énergétiques mises en jeu pour les spectroscopies UV-Visible, IR et RMN.

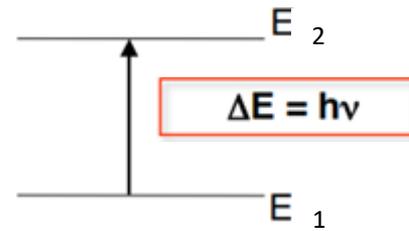


<http://www.cima.ualg.pt>

# 1. Spectroscopie UV-Visible

## 1.1. Introduction

L'absorption d'énergie, par un échantillon, dans le domaine UV-Visible correspond à une transition électronique, c'est-à-dire au passage d'un électron d'un niveau d'énergie plus faible vers un niveau d'énergie plus élevé.



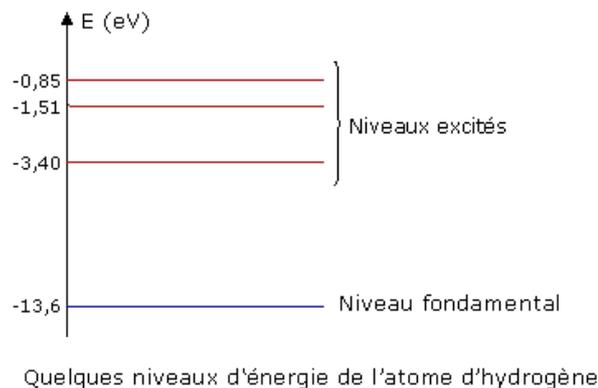
L'énergie nécessaire à cette absorption est donnée par la relation  $\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$

avec  $c = 2,997 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ , célérité de la lumière dans le vide :

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ , constante de Planck :

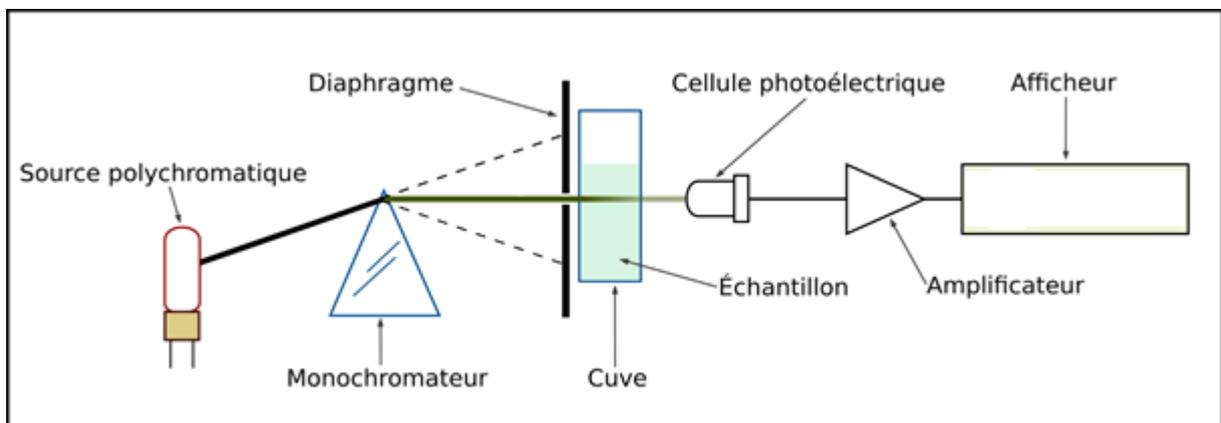
L'énergie  $\Delta E$  s'exprime en Joule (J),  $\nu$  est la fréquence en Hertz (Hz) de la radiation absorbée et  $\lambda$  est la longueur d'onde correspondante en mètre (m)

**Remarque :** sur les diagrammes énergétiques, les énergies sont exprimées en électron-Volts (eV)  
 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$



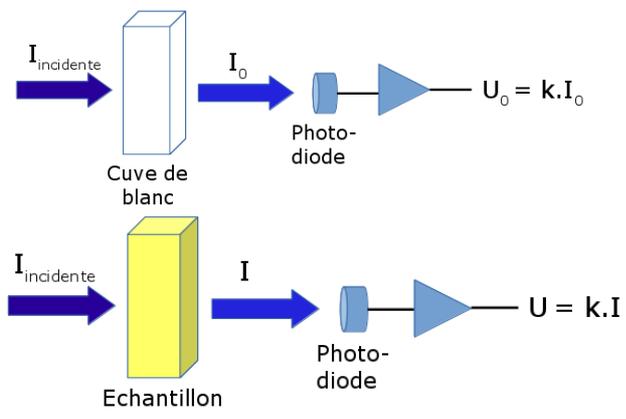
## 1.2. Principe

Schéma de principe d'un spectrophotomètre à prisme



<https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotom%C3%A9trie#/media/Fichier:Spetrophotometer-fr.svg>

Le principe de la spectrophotométrie repose sur la mesure de l'absorbance  $A$  de l'espèce en solution dans un solvant. Cette grandeur  $A$  est le résultat de la comparaison de deux intensités lumineuses : celle d'une radiation monochromatique ayant traversé une cuve transparente contenant le solvant (cuve de blanc), notée  $I_0$ , et celle de la même radiation émergeant d'une cuve identique contenant la solution de l'espèce dans le solvant, notée  $I$ .



L'absorbance de l'échantillon est définie par la relation

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$A$  est une grandeur sans unité

<https://laboiteaphysique.fr/site2/index.php/instrumentation/spectrophotometrie-uv-visible>

### 1.3. Spectre d'absorption et couleur d'une solution

Un spectre d'absorption est le tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (voir fig.1)  
 La couleur perçue d'une solution est la couleur complémentaire de celle qui est absorbée (voir fig. 2)

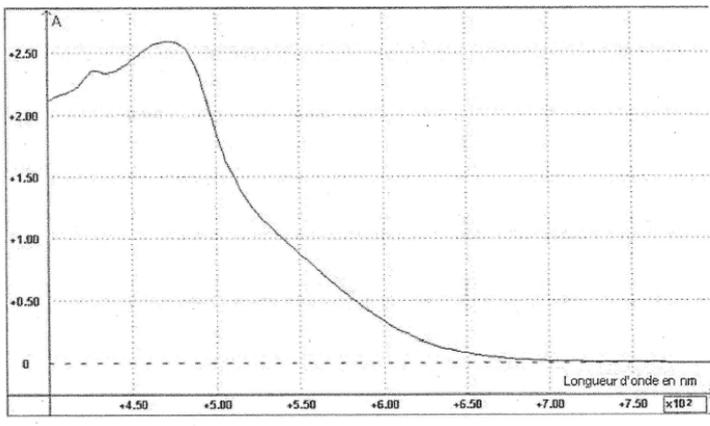


Fig. 1 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de diiode.

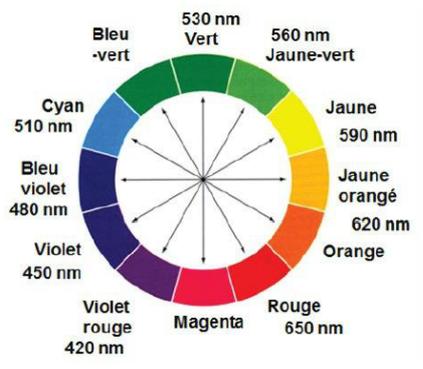


Fig2 : cercle chromatique

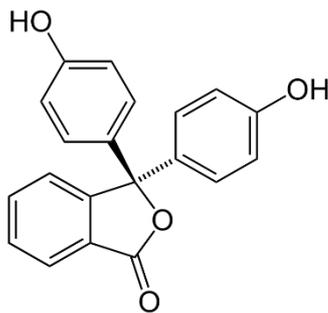
Une solution de diiode dont le maximum d'absorption correspond à  $\lambda_{max} = 475\text{nm}$  (violet) apparaîtra de couleur jaune (complémentaire du violet).

## 1.4. Les chromophores

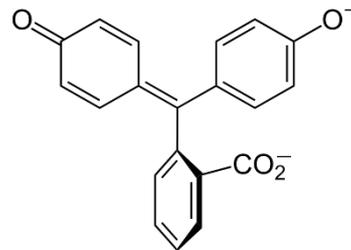
Les chromophores sont des groupes d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, ils peuvent former avec le reste de la molécule une séquence de  **doubles liaisons conjuguées** , c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons.

Dans une molécule, plus le nombre de liaisons conjuguées est important, plus la longueur d'onde absorbée est grande.

Exemple : La phénolphtaléine existe principalement sous 2 formes :



Forme a  
0 < pH < 8,2



Forme b  
8,2 < pH < 12

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Phénolphtaléine>

La forme **a** possède au maximum 4 doubles liaisons conjuguées, elle absorbe dans l'ultra-violet, elle est donc incolore.

La forme **b** comprend 11 doubles liaisons conjuguées, elle absorbe dans le visible, elle est colorée (fuchsia). Cette propriété confère à la molécule le rôle d'un indicateur acido-basique (la couleur de la solution de phénolphtaléine dépend de la valeur du pH).

## 1.5. Loi de Beer-Lambert : (voir synthèse chapitre 9 livre de 1STL)

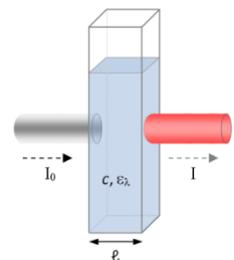
### 1.5.1 : Loi de Beer-Lambert

Pour une longueur d'onde fixée, à température et épaisseur de cuve constantes, l'absorbance **A** d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire **c** de cette espèce :

$$A = \varepsilon \ell c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

Avec :

- A : absorbance de la solution (sans unité) ;
- $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ;  
Il dépend de la longueur d'onde de la radiation, de la nature chimique de l'entité et de la température
- $\ell$  : épaisseur de la cuve traversée (en cm) ;
- $c$  : concentration molaire de l'espèce chimique (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).



**Remarque** : Pour une longueur d'onde fixée, à température et épaisseur de cuve constantes, le produit  $\varepsilon \cdot l$  est constant, la relation s'écrit

avec  $k = \varepsilon \cdot l$  (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

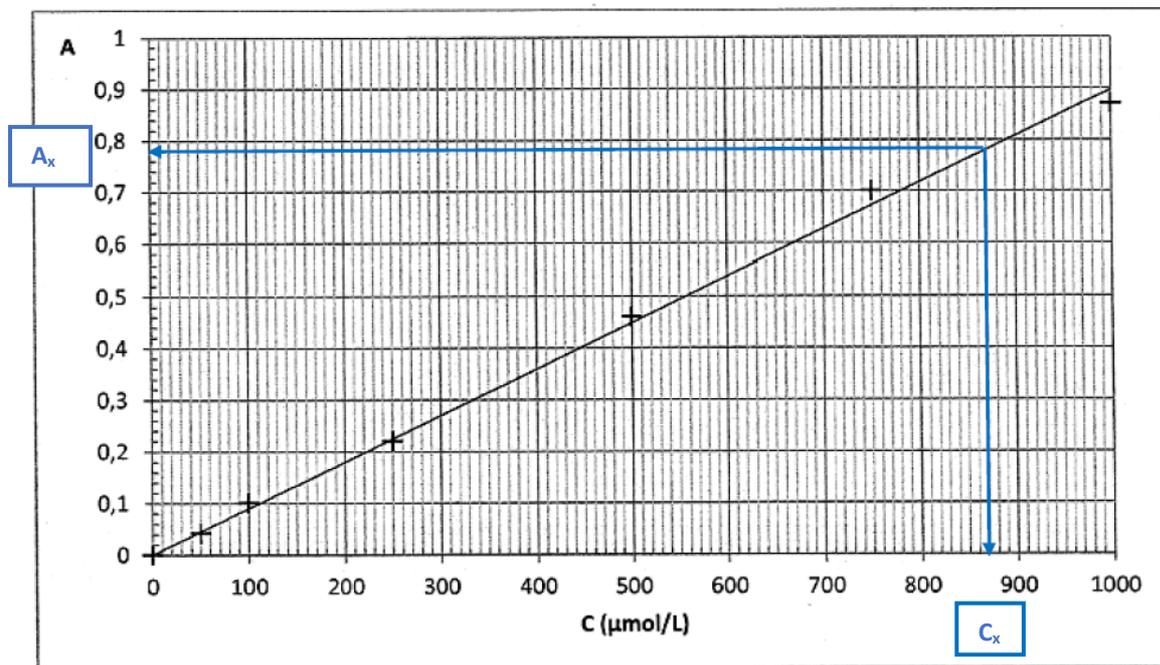
$$A = k \cdot C$$

### 1.5.2 : Application au dosage par étalonnage spectrophotométrique

Un dosage par étalonnage spectrophotométrique permet la détermination d'une concentration  $C_x$  d'un soluté coloré en solution aqueuse à partir d'une droite d'étalonnage. On mesure, à l'aide d'un spectrophotomètre, l'absorbance  $A_i$  de plusieurs solutions contenant ce même soluté de concentrations  $C_i$  puis on trace la courbe  $A_i = f(C_i)$ .

On obtient une courbe dite « d'étalonnage ».

On mesure la valeur de l'absorbance  $A_x$  de la solution  $S_x$  puis on la reporte sur le graphique. L'abscisse du point d'ordonnée  $A_x$  sur la courbe d'étalonnage correspond à la concentration  $C_x$  du soluté.



### 1.5.3 Remarques

- Toutes les mesures d'absorbance se feront pour la valeur de  $l = l_{\max}$  correspondant au pic d'absorption de la solution.
- La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine. Les grandeurs A et C sont proportionnelles. Ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert pour des solutions diluées. Les solutions étalons utilisées respecteront ce critère ( $c \leq 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L) afin d'obtenir une fonction linéaire qui permet une détermination plus précise de la concentration cherchée.
- La concentration de la solution inconnue doit appartenir à la gamme de celles des solutions étalons. Si ce n'est pas le cas, elle devra être diluée avant d'en mesurer l'absorbance.

## 2. Spectroscopie infra-rouge (IR)

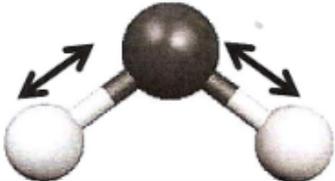
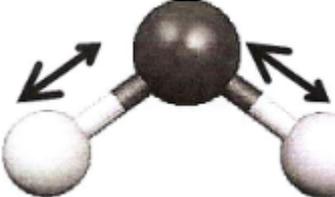
<http://www.mediachimie.org/ressource/identification-d%E2%80%99une-mol%C3%A9cule-organique-par-ir-et-rmn>

### 2.1. Principe

Lorsque des molécules sont éclairées en lumière Infra-rouge, certaines liaisons chimiques absorbent de l'énergie et se mettent à vibrer (élongation ou déformation). Sur le spectre infra-rouge, on observe des bandes caractéristiques de chaque liaison responsable de l'absorption.

#### Mode de vibration des liaisons de la molécule d'eau

La molécule d'eau à l'état de vapeur absorbe dans le domaine infrarouge proche. Elle présente trois modes de vibration.

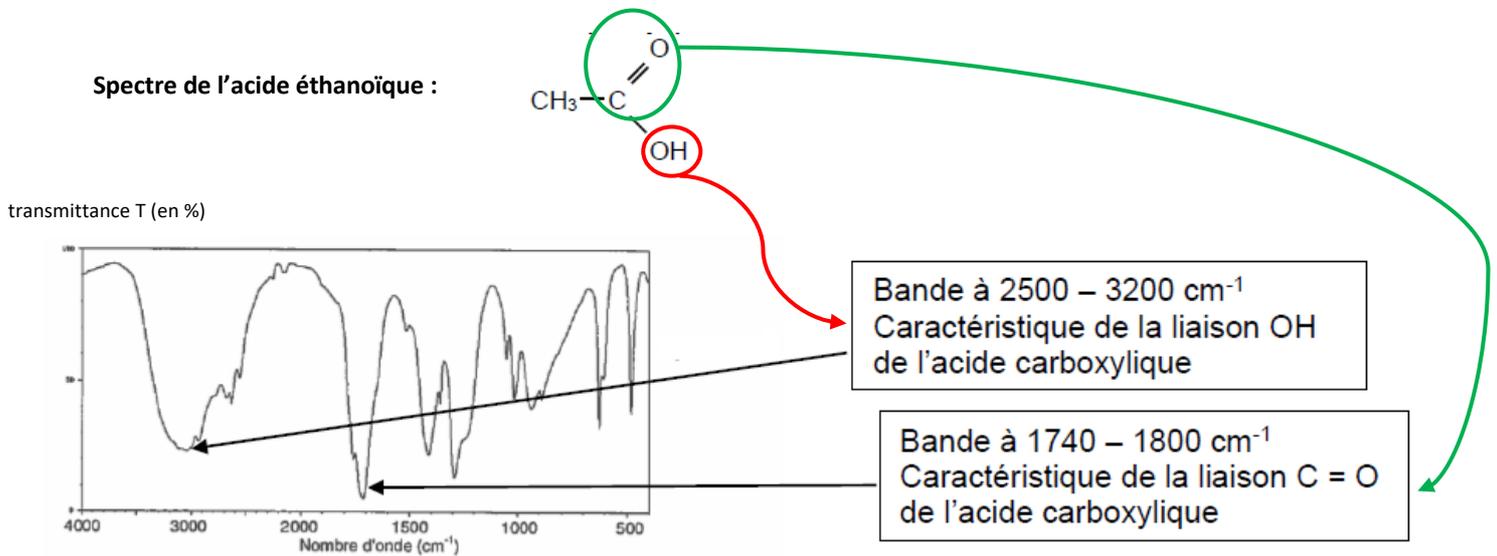
<p>un mode de vibration d'élongation (stretching) symétrique de nombre d'onde égal à <math>3652\text{ cm}^{-1}</math> (soit une longueur d'onde égale à <math>2,74\text{ }\mu\text{m}</math>).</p> <p>Les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément.</p>	
<p>un mode de vibration d'élongation (stretching) antisymétrique de nombre d'onde égal à <math>3756\text{ cm}^{-1}</math> (soit une longueur d'onde égale à <math>2,66\text{ }\mu\text{m}</math>).</p> <p>Lorsqu'une liaison s'allonge, l'autre se raccourcit et vice-versa.</p>	
<p>un mode de vibration de déformation (dit de cisaillement) de nombre d'onde égal à <math>1595\text{ cm}^{-1}</math> (soit une longueur d'onde égale à <math>6,27\text{ }\mu\text{m}</math>).</p> <p>L'angle entre les liaisons H-O-H oscille.</p>	

## 2.2. Spectre infra-rouge

En spectroscopie IR on utilise par convention l'inverse de la longueur d'onde, appelé **nombre d'onde**  $\sigma = 1/\lambda$ .

Si  $\lambda$  s'exprime en cm alors  $\sigma$  est en  $\text{cm}^{-1}$ .

Un spectre IR représente la transmittance T (en %) en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ).



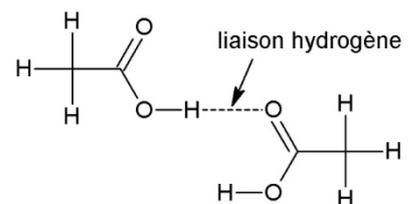
Certains groupes d'atomes donnent des **bandes caractéristiques** dont la position dépend peu du reste de la molécule.

## 2.3. Mise en évidence de la liaison hydrogène

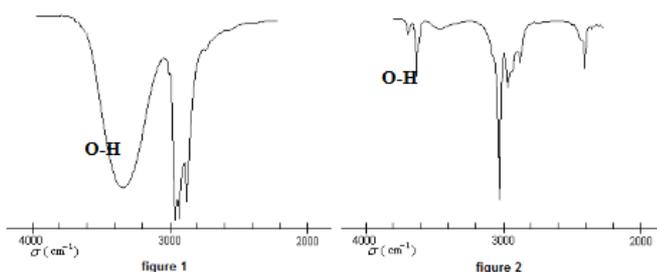
L'allure d'un spectre est modifiée par l'existence de **liaisons hydrogène**.

Notamment avec les alcools et les acides carboxyliques, il y a possibilité de formation de **liaisons hydrogènes**, par exemple entre le H d'un groupement hydroxyle/carboxyle et un O d'une autre molécule.

La liaison hydrogène interfère sur la liaison covalente O-H, ce qui conduit à une **diminution du nombre d'onde d'absorption** de celle-ci, ainsi qu'un **très fort élargissement de la bande d'absorption** correspondante.



### Effet de la liaison hydrogène sur le spectre IR des alcools



nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ )

alcool	O - H lié	3200 - 3450
	O - H libre	3600 - 3700

Fig1 – présence de liaisons hydrogène

Fig2- pas le de liaison hydrogène

### 3. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

<http://www.mediachimie.org/ressource/identification-d%E2%80%99une-mol%C3%A9cule-organique-par-ir-et-rmn>

#### 3.1. Principe

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton  $^1\text{H}$  est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique.

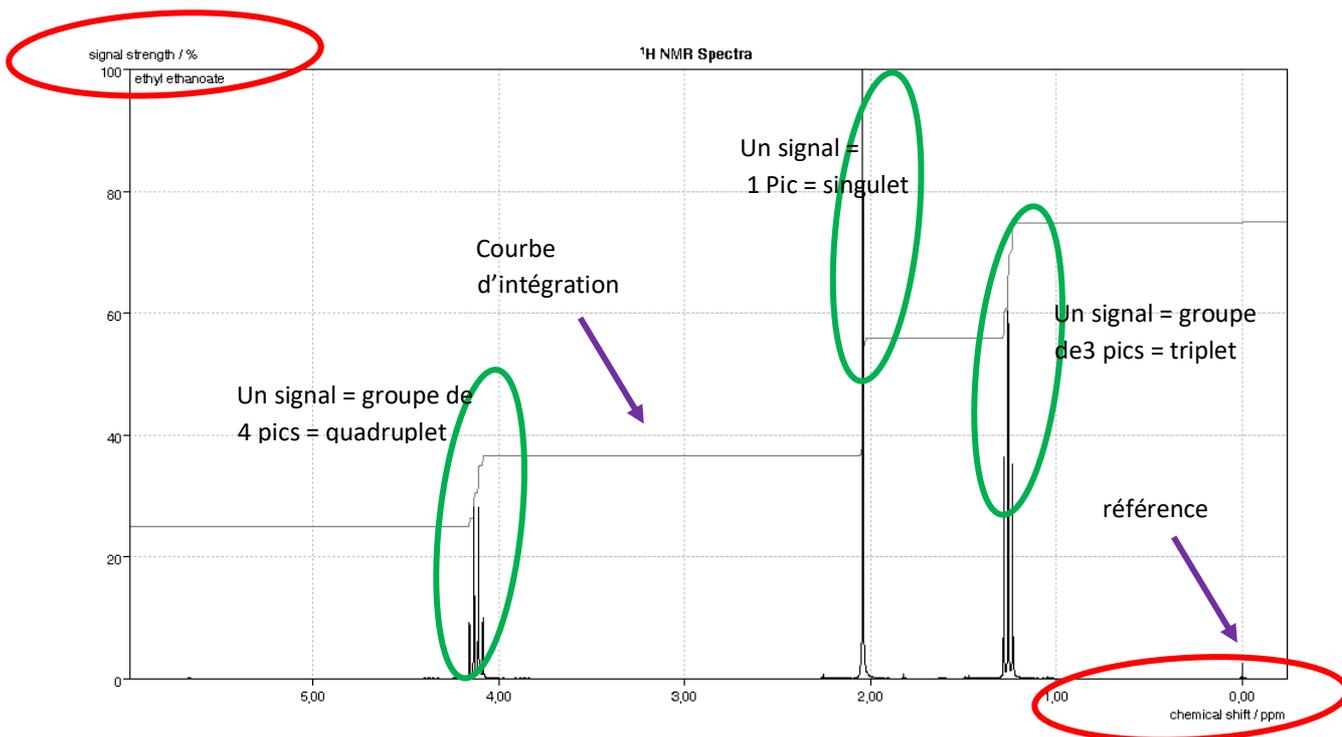
Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique (onde radio) et les protons de la matière soumise à un champ magnétique. Pour une fréquence donnée (fréquence de résonance), certains de ces noyaux d'hydrogène vont absorber son énergie et changer d'orientation pour passer d'un état d'énergie fondamental à un état d'énergie excité.

Dès que l'émission de l'onde radio est arrêtée, les noyaux excités reviennent dans l'état fondamental (phénomène de relaxation) et émettent un signal que l'on retrouve sur le spectre RMN.

**Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est utilisé pour identifier les formules développées des molécules en analysant leurs atomes d'hydrogène.**

#### 3.2 Relier un spectre RMN à une molécule organique donnée

##### 3.2.1 Présentation d'un spectre



L'axe des ordonnées orienté vers le haut porte l'intensité du signal en %.

L'axe des abscisses porte le **déplacement chimique** « chemical shift » noté  $\delta$  sans dimension exprimée en ppm, cet axe est orienté de droite à gauche.

Le déplacement chimique est mesuré par rapport à une référence (signal du TMS : tétraméthylsilane).

Le déplacement chimique est caractéristique d'un proton ou d'un groupe de protons dans la molécule.

Le nombre de signaux sur le spectre indique le nombre de groupes **de protons équivalents** dans la molécule.

La **courbe d'intégration** renseigne sur le nombre de protons à l'intérieur de chaque groupe.

### 3.2.2 Quelques définitions

- **Protons équivalents**

Les protons sont **équivalents** s'ils ont le même environnement chimique.

Le nombre de groupes de protons équivalents dans une molécule correspond au nombre de signaux sur le spectre RMN.

- **Déplacement chimique**

Des protons équivalents ont le même **déplacement chimique (noté  $\delta$ )**, ils sont caractérisés par le même signal sur un spectre RMN.

Plus le groupe de protons est proche d'atomes électronégatifs, plus le déplacement chimique est grand. On dit que les protons sont déblindés.

Les protons reliés à des atomes impliqués dans des liaisons doubles (C=C ou C=O) sont très déblindés.

On peut relier les signaux d'un spectre aux protons d'une molécule donnée en utilisant des tables de valeurs de déplacement chimique.

- **Multiplicité**

Si un proton (ou groupe de protons équivalents) possède  $n$  voisins, le signal correspondant présentera  $(n+1)$  pics.

- **Courbe d'intégration**

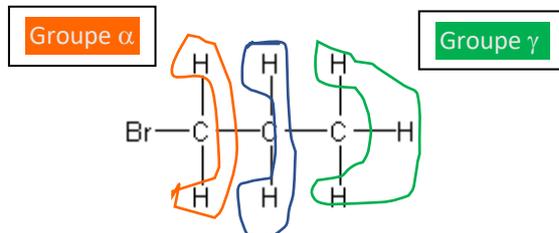
La courbe d'intégration présente des paliers entre des signaux puis un saut au niveau des signaux.

La hauteur du saut de la courbe d'intégration au niveau d'un signal est proportionnelle au nombre de protons équivalents associés au signal.

### 3.2.2 Analyse de la molécule : prévoir l'allure d'un spectre RMN

#### Analyse de la molécule

La molécule de 1- bromopropane possède 3 groupes de protons équivalents, il apparaît donc 3 signaux dans le spectre RMN correspondant.



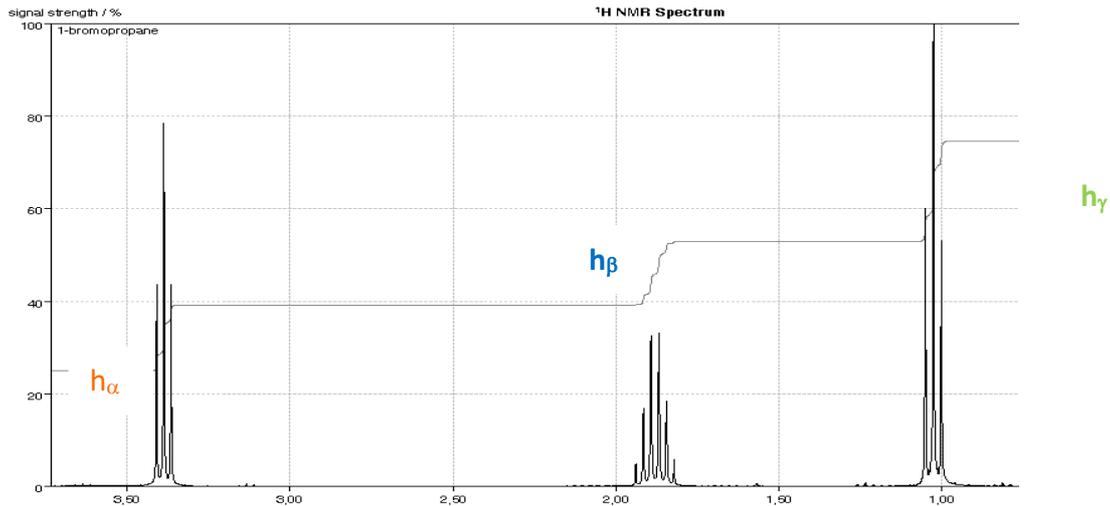
Groupes de protons équivalents	Nombre de voisins du groupe	Multiplicité du signal du groupe	Déplacement chimique $\delta$ (ppm) (valeur à lire sur le spectre)
$\alpha$	2	$2 + 1 = 3 \rightarrow$ triplet	$\delta_1 = 3,4$
$\beta$	5	$5 + 1 = 6 \rightarrow$ sextuplet	$\delta_2 = 1,9$
$\gamma$	2	$2 + 1 = 3 \rightarrow$ triplet	$\delta_3 = 1,1$

La multiplicité d'un signal ( $n + 1$  pics) dépend du nombre  $n$  de voisins ce qui conduit pour la molécule de 1- bromopropane à 2 triplets et un sextuplet.

La présence de l'atome de brome, très électronégatif, a une incidence sur le déplacement chimique des signaux. Le groupe le plus proche de l'atome de brome dans la molécule possède un signal dont le déplacement chimique est plus grand (on dit que le groupe est plus déblindé) soit  $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$ .

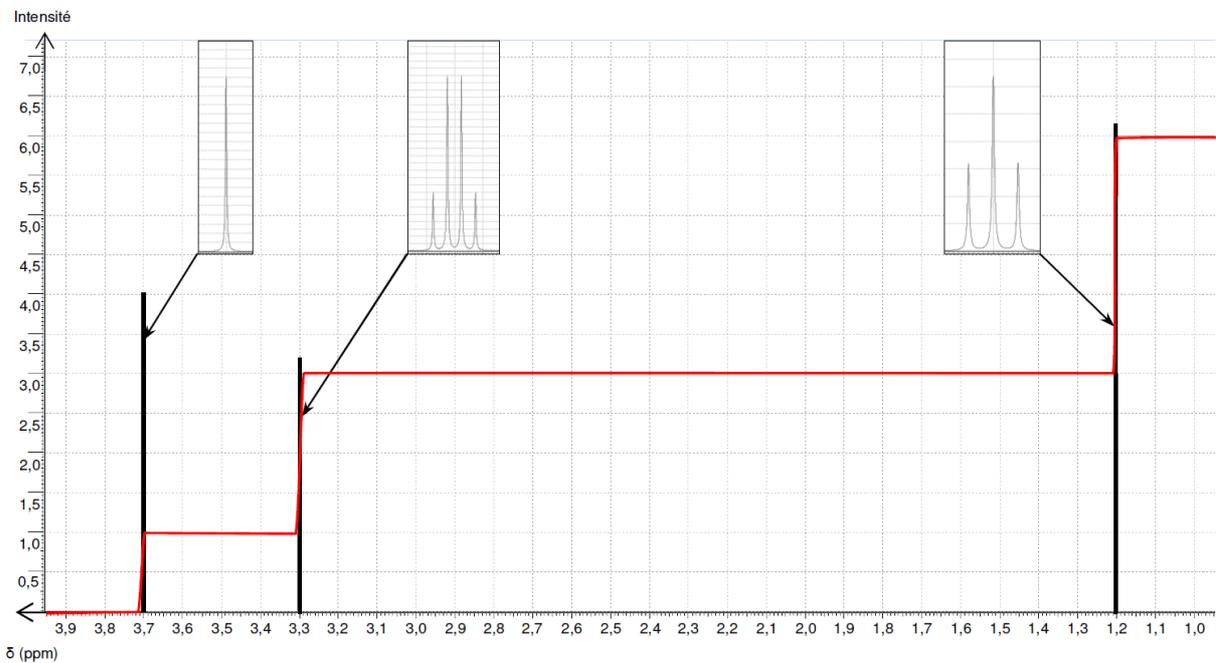
La courbe d'intégration donne des indications sur le nombre de protons dans le groupe, en effet la hauteur du palier est proportionnelle au nombre de protons dans le groupe.

Sur le spectre RMN du 1- bromopropane, on retrouve ainsi  $h_\alpha = h_\beta = 2/3 \cdot h_\gamma$ ,  $h_\alpha$  et  $h_\beta$  correspondent à 2 protons dans le groupe alors que  $h_\gamma$  en indique 3.



### 3.2.3 Exploitation d'un spectre RMN : déterminer la formule d'une molécule

#### → Spectre de la substance inconnue



#### → Tableau de quelques déplacements chimiques :

Type de proton	$\delta$ en ppm
$R_3CH$	0,5 – 1,5
$R-OH$	0,7 – 5,5
$>CH-C=O$	2,0 – 2,7
$>CH-O-$	3,5 – 5,2
$-CH=C<$	4,5 – 6,5
$R-CH=O$	9,5 – 11,0
$R-COOH$	10,5 – 12,5

#### → Analyse du spectre RMN de la substance inconnue

On constate la présence de 3 signaux, il y a donc 3 groupes de protons équivalents.

Le plus déblindé possède un déplacement  $\delta = 3,7$  ppm ce qui peut correspondre au seul proton du groupe hydroxyle.

D'après la courbe d'intégration, on détermine la hauteur des paliers  $h$ , les rapports montrent qu'on aurait 1H pour le singulet, 2H pour le quadruplet et 3H pour le triplet.

Signal	$\delta$ (ppm)	$h$	Interprétation
Singulet	3,7	1	1 proton sans voisin appartenant à un groupe hydroxyle R- OH
Quadruplet	3,3	2	2 protons équivalents avec 3 voisins
Triplet	1,2	3	3 protons équivalents avec 2 voisins

On cherche donc une molécule relativement simple possédant un groupe hydroxyle et seulement 2 autres groupes de protons équivalents.



**Il pourrait s'agir de la molécule d'éthanol CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH.**