



الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العلمي والبحث العالي



Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université Ibn-Khaldoun Tiaret



Faculté des sciences de la matière

Département de chimie

Polycopies-En:

Spectroscopie Optique et RMN

Cours et exercices corrigés

Destiné aux étudiants : 1^{ère} Année Master (M1) Sciences de la matière (SM)

Présenté par : Mr. Abdelkader BENABDELLAH

Examiné par :

<i>Noms et Prénoms</i>	<i>Grade</i>	<i>Etablissement</i>
<i>BADAoui Mohamed</i>	<i>MCA</i>	<i>Univ-Tiaret</i>
<i>DEBDAB Mansour</i>	<i>Pr</i>	<i>Univ-Tiaret</i>

—** Année universitaire 2020-2021 **—

Préface

Ce polycopié de cours, conforme au programme enseigné, est destiné aux étudiants de 1^{ère} année Master (M1), Sciences de la matière (SM) en chimie organique. C'est un travail personnel qui émane de ma propre expérience lors de mes activités pédagogiques dans le module de structure de la matière et les méthodes spectroscopie d'analyses chimiques en annexe de sougueur.

Son programme regroupe les méthodes spectroscopiques d'analyse les plus utilisées pour caractériser les produits de synthèse organiques ou les produits naturels.

Les cours sont présentés de façon simplifiée, plusieurs exemples de spectres sont donnés pour faciliter la compréhension et pallier à l'absence de travaux pratiques dans ce module. Une série d'exercices corrigés est donnée à la fin de chaque chapitre.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

- **Chapitre I** : Rappel sur la structure de la matière.
- **Chapitre II** : Interaction Matière Rayonnement.
- **Chapitre III** : Spectrométrie UV-Visible.
- **Chapitre IV** : Spectrométrie Infra rouge.
- **Chapitre V** : Spectrométrie et diffusion RAMAN.
- **Chapitre VI**: Résonnance magnétique nucléaire (RMN).

SOMMAIRE

Chapitre I : Rappel sur la structure de la matière

<u>I. 1. Introduction</u>	[2]
<u>I.2. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière</u>	[2]
I.2.1.Phase gazeuse	[2]
I.2.2.Phase liquide	[2]
I.2.3.Phase solide	[2]
I.2.4. Corps purs	[2]
I.2.4.1. Corps purs simples	[2]
I.2.4.2. Corps purs composés	[2]
I.2.5. Les mélanges dans la matière	[2]
I.2.5.1. Mélanges hétérogènes	[3]
I.2.5.2. Mélanges homogènes	[3]
<u>I.3. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange et des corps purs composés</u>	[3]
I.3.1.Corps purs composés	[3]
I.3.1.1.La thermolyse ou pyrolyse	[3]
I.3.1.2.La radiolyse	[3]
I.3.1.3. L'électrolyse	[3]
I.3.2.Mélanges	[3]
I.3.2.1. Mélanges hétérogènes	[3]
I.3.2.1.a. Mélange de solides	[3]
I.3.2.1.b. Mélange constitué de solide et de liquide	[4]
I.3.2.1.c. Mélange de liquides	[4]
I.3.2.2.Mélanges homogènes	[4]
I.3.2.2.a. Mélange de liquides	[4]
I.3.2.2.b. Mélange solide-liquide	[4]
I.3.2.2.c. Mélange gazeux	[4]
<u>I.4. Changements d'états de la matière</u>	[4]
<u>I.5. Notions de la matière</u>	[4]
I.5.1.Notion d'atome, molécules, mole et nombre d'Avogadro	[4]
I.5.2. Nombre de moles et le volume molaire	[5]
I.5.3. Atome gramme	[5]
I.5.4.Unité de masse atomique, masse atomique et moléculaire, conservation de la masse	[6]
<u>I.6. Aspect quantitatif de la matière</u>	[6]
I.6.1.Les concentrations	[6]
I.6.1.1.La molarité (C_M)	[6]

I.6.1.2. La molalité (m_i)	[7]
I.6.1.3. La normalité (N)	[7]
I.6.1.4. Concentration massique	[7]
I.6.2. Le pourcentage (%) d'une solution	[8]
I.6.2.1. La fraction molaire et massiques (X_i)	[8]
I.6.3. La masse volumique	[9]
I.6.4. La dilution d'une solution aqueuse	[9]
I.6.5. Volume molaire	[10]
<u>I.7. Lois des solutions diluées : lois de Raoult</u>	[10]
I.7.1. Ebulliométrie	[10]
I.7.2. Cryométrie	[11]
<u>I.8. L'atome et ses constituants</u>	[11]
I.8.1. L'atome	[11]
I.8.1.2. L'électron	[11]
I.8.3. Le noyau	[11]
I.8.4. Nucléons	[11]
I.8.5. Le proton	[11]
I.8.6. Le neutron	[12]
<u>I.9. Représentation symbolique du noyau d'un atome</u>	[12]
<u>I.10. Les ions monoatomiques et polyatomiques</u>	[13]
I.10.1. Les anions	[13]
I.10.2. Les cations	[13]
<u>I.11. Les isotopes</u>	[13]
<u>I.12. Energie de liaison et énergie de cohésion</u>	[14]
I.12.2. L'énergie de cohésion (E_{coh})	[15]
I.12.3. Unité de l'énergie	[15]
I.12.3.1. Un électronvolt (eV)	[15]
<u>II.13. Généralités sur Radioactivités naturelles</u>	[15]
II.13.1. Historique	[15]
II.13.2. Définition	[15]
II.13.3. Stabilité des noyaux	[16]
II.13.4. Courbe d'Aston et énergie de liaison par nucléon	[16]
II.13.5. Différent type de radioactivités naturelles ou rayonnements	[17]
II.13.5.1. Radioactivité α	[17]
II.13.5.2. Radioactivité β	[17]
II.13.5.3. Radioactivité γ	[18]
<u>Exercices corrigés</u>	[19]

Chapitre II : Interaction Matière Rayonnement

<u>II.1. Introduction</u>	[23]
<u>I.1.Qu'est-ce-que la lumière ?</u>	[23]
<u>II.2.Spectre de la lumière</u>	[23]
II.2.1.Spectre continu	[23]
II.2.2. Spectre discontinu	[24]
II.2.3.Aspect de la lumière.....	[24]
II.2.3.1.Un aspect ondulatoire.....	[24]
II.2.3.2.Un aspect corpusculaire	[24]
<u>II.3. Effet photoélectrique ou photoémission</u>	[25]
II.3.1. Historique.....	[25]
II.3.2. Expérience de photoémission	[25]
<u>II.4.Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène</u>	[26]
II.4.1.Principe de l'expérience	[26]
II.4.2. Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène.....	[27]
II.4.3.Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.....	[28]
<u>II.5.Modèles quantiques ou ondulatoires de l'atome</u>	[29]
II.5.1 .Les nombres quantiques	[29]
II.5.1.1. Nombre quantique principal n	[29]
II.5.1.2.Nombre quantique secondaire ou azimutal	[30]
II.5.1.3.Nombre quantique magnétique m	[30]
II.5.1.4. Nombre quantique de Spin m_s ou s	[31]
<u>II.6. Rayonnement électromagnétique et énergie</u>	[31]
II.6.1.Onde électromagnétique.....	[31]
II.6.2.La longueur d'onde, λ	[31]
II.6.3.La fréquence ν	[31]
II.6.4. L'amplitude.....	[32]
II.6.5.La période de l'onde (T)	[32]
II.6.6. La vitesse de propagation dans le vide (c)	[32]
II.6.7.Spectre des ondes électromagnétiques	[32]
<u>II.7. Différents types de rayonnement</u>	[33]
II.7.1.Rayonnement ionisant et non ionisant	[33]
II.7.3.Radiations directement ionisantes.....	[34]
II.7.4.Radiations indirectement ionisantes	[34]
<u>II.8. Interaction des rayonnements avec la matière</u>	[34]
II.8.1.Interactions avec l'atome.....	[34]
II.8.2.Interactions avec le noyau atomique	[35]

II.8.3. Interactions avec les nucléons (constituants du noyau atomique; neutrons et protons)-----	[35]
II.8.4. Les particules ou rayonnements particuliers -----	[35]
<u>I.9. Interaction des particules chargée avec la matière</u> -----	[35]
II.9.1. Interactions d'Absorption (ou capture)-----	[36]
II.9.2. Interactions de diffusion -----	[36]
<u>Exercices corrigés</u> -----	[37]

Chapitre III : Spectrométrie UV-Visible

<u>III.1. Introduction</u> -----	[42]
<u>III.2. Introduction à la spectroscopie moléculaire</u> -----	[42]
III.2.1. La Spectroscopie et la découverte des éléments-----	[42]
III.2.2. Définition -----	[43]
III.2.2.1. Niveaux d'énergie électronique d'une molécule-----	[43]
III.2.2.2. Niveaux d'énergie vibratoire d'une molécule -----	[44]
III.2.3. Excitation moléculaire -----	[44]
III.2.4. Quantification de l'énergie (modèle semi-atomique) -----	[45]
III.2.5. Niveaux d'énergie moléculaires -----	[45]
<u>III.3. Le spectre électromagnétique</u> -----	[46]
III.3.1. L'ultraviolet lointain-----	[47]
III.3.2. L'ultraviolet proche -----	[47]
III.3.3. Le visible-----	[47]
<u>III.4. Spectrophotométrie UV-Visible</u> -----	[47]
III.4.1. Principe -----	[48]
III.4.2. Transitions électroniques-----	[48]
III.4.2.1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -----	[49]
III.4.2.2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$ -----	[49]
III.4.2.3. Transition $n \rightarrow \pi^*$ -----	[49]
III.4.2.4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ -----	[50]
III.4.2.5. Transition $d \rightarrow d^*$ -----	[50]
<u>III.5. Groupements influençant les transitions électroniques</u> -----	[50]
III.5.1. Groupements chromophores-----	[50]
III.5.2. Groupement auxochrome-----	[50]
III.5.3. Substituants à effet mésomère (auxochromes) -----	[51]
<u>III.6. Facteurs influençant les transitions électroniques</u> -----	[51]
III.6.1. Effet de la substitution -----	[51]
III.6.2. Effet de la conjugaison -----	[52]
III.6.3. Effet du solvant -----	[53]

III.6.3.1. Groupement de la transition $\pi \rightarrow n$ -----	[53]
III.6.3.2. Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ -----	[53]
<u>III.7. Loi d'absorption de la lumière : Loi de BEER-LAMBERT</u> -----	[53]
III.7.1. Relations entre I_0 et I -----	[54]
III.7.2. Validité de la loi de Beer-Lambert-----	[55]
III.7.3. Allure du spectre d'absorption UV-visible-----	[55]
III.7.4. Additivité de l'absorbance-----	[55]
III.7.5. Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage-----	[55]
<u>III.8. Appareillage</u> -----	[56]
III.8.1. Les spectromètres à monofaisceau-----	[56]
III.8.2. Les spectromètres à double faisceau-----	[57]
III.8.3. Spectrophotomètre de type multicanaux (à barrette de diode)-----	[57]
<u>III.9. Application de la spectrométrie UV-Visible</u> -----	[58]
III.9.1. Analyse qualitative-----	[58]
III.9.2. Analyse quantitative-----	[58]
<u>Exercices corrigés</u> -----	[59]

Chapitre IV : Spectrométrie Infrarouge

<u>IV. 1. Introduction</u> -----	[62]
<u>IV. 2. Généralité</u> -----	[62]
<u>IV.3. Aspect théorique</u> -----	[63]
IV.3.1. Vibrations dans les molécules diatomiques-----	[63]
IV.3.1.1. Loi de HOOKE-----	[63]
<u>IV.4. Les vibrations dans l'infrarouge</u> -----	[65]
IV.4.1. Vibration d'élongation (Stretching)-----	[65]
IV.4.2. Vibration de déformation (bending)-----	[66]
IV.4.3. Nombre de liaison k -----	[66]
IV.4.4. Le niveau des énergies des interactions moléculaires-----	[67]
<u>IV.5. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons</u> -----	[68]
IV.5.1. La région $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ -----	[68]
IV.5.2. La région intermédiaire $1300-900\text{ cm}^{-1}$ -----	[68]
IV.5.3. La région $900-650\text{ cm}^{-1}$ -----	[68]
<u>IV.6. Caractéristiques des bandes principales d'IR</u> -----	[68]
IV.6.1. Caractéristique des bandes d'absorption-----	[68]
IV.6.2. Les principaux groupements fonctionnels-----	[69]
<u>IV.7. Etude caractéristiques des bandes des principaux groupements fonctionnels</u> -----	[69]
IV.7.1. Les alcanes-----	[69]

IV.7.2. Alcanes cycliques	[70]
IV.7.3. Les alcènes	[71]
IV.7.4. Les aromatiques	[71]
IV.7.5. Les alcools et phénols	[72]
IV.7.6. Aldéhydes et cétones	[73]
IV.7.7. Acides carboxyliques COOH	[74]
IV.7.8. Les Ester	[75]
IV.7.9. Amines et les amides	[76]
<u>IV.8. Instrumentation</u>	[78]
IV.8.1. L'enregistrement du spectre	[78]
IV.8.2. Sources lumineuses de radiations IR	[78]
IV.8.3. Types de spectromètres	[79]
IV.8.3.1. Analyseur simple faisceau	[79]
IV.8.3.2. Spectromètre double faisceau	[79]
IV.8.3.3. Spectromètre simple faisceau à transformateur fourrier	[80]
IV.8.4. Les détecteurs	[80]
IV.8.4.1. Le détecteur à effet pyroélectrique	[80]
IV.8.4.2. Le détecteur à semi-conducteur	[80]
<u>IV.9. Préparation des échantillons</u>	[80]
IV.9.1. Gaz	[80]
IV.9.2. Liquide	[81]
IV.9.3. Solide	[81]
IV.9.3.1. Suspension dans l'huile	[81]
IV.9.3.2. Pastillage	[81]
IV.9.3.3. Mise en solution	[81]
<u>Exercices Corrigés</u>	[82]

Chapitre III : Spectroscopie et diffusion RAMAN

<u>V.1. Introduction</u>	[85]
<u>V.2. Interaction lumière/matière</u>	[85]
V.2.1. Rayleigh	[85]
V.2.2. Raman stockes	[85]
V.2.3. Raman anti-stockes	[85]
V.2.4. Modes actifs en Raman et en absorption Infrarouge	[86]
V.2.4.1. IR	[86]
V.2.4.2. Raman	[86]
V.2.5. Règle d'exclusion si centre d'inversion	[86]
<u>V.3. Spectroscopie RAMAN</u>	[86]

V.3.1. Définition	[86]
V.3.2. Principe	[87]
V.3.4. Digramme énergétique	[88]
V.3.5. Le décalage RAMAN	[88]
V.4. Règle de sélection et symétrie des vibrations	[89]
V.4.1. En spectroscopie Infrarouge	[89]
V.4.2. En spectrométrie Raman	[89]
V.4.3. Intérêt des spectres Raman	[90]
V.4.4. Complémentarité RAMAN-IR	[90]
V.4.5. Intensité Raman	[91]
V.4.6. Aspect théorique	[92]
V.4.7. Règle d'exclusion mutuelle	[93]
V.5. Différents effets RAMAN	[93]
V.5.1. Effet Raman classique	[93]
V.5.2. Effet Raman de prérésonance	[93]
V.5.3. Effet Raman de résonance	[93]
V.6. Appareillage	[94]
V.6.1. Source laser	[94]
V.6.2. Microscope	[94]
V.6.3. Filtre de réjection	[94]
V.6.4. Monochromateur	[94]
V.6.5. Détecteur	[95]
V.7. Spectromètre Raman à transformée de Fourier	[95]
V.8. Avantages du spectre RAMAN sur le spectre infrarouge	[95]
V.9. Inconvénients du spectre RAMAN	[96]
V.10. Domaines d'application de la spectroscopie Raman	[97]
Exercices corrigés	[98]

Chapitre VI : Résonance magnétique nucléaire (RMN)

VI.1. Introduction	[101]
VI.1.1. Historique	[101]
VI.2. Principes généraux de la RMN	[102]
VI.2.1. Définition	[102]
VI.2.2. Le spin nucléaire	[102]
VI.2.3. Les états quantiques magnétiques de spin	[103]
VI.2.4. Propriétés magnétiques du noyau atomique	[103]
VI.2.5. Description d'une population de noyaux plongés dans un champ magnétique	[104]

VI.2.6. Interaction du spin nucléaire I avec un champ magnétique statique B_0	[104]
VI.2.7. Populations de spins et aimantation macroscopique	[105]
VI.2.8. Interaction entre noyaux et rayonnement électromagnétique	[107]
<u>VI.3. Signal RMN et séquence de mesure</u>	[107]
VI.3.1. Signal RMN.....	[108]
VI.3.2. Détection et transformée de Fourier	[109]
VI.3.3. Étude du signal de résonance : Équations de BLOCH	[110]
<u>VI.4. Analyser un spectre RMN</u>	[112]
VI.4.1. Intensité des raies.....	[112]
VI.4.2. Interprétation de la structure des pics.....	[113]
VI.4.3. Déplacement chimique	[114]
VI.4.4. Blindage et déblindage	[115]
VI.4.5. Facteurs influençant δ	[116]
VI.4.5.1. Effets électroniques.....	[116]
VI.4.5.2. Liaison hydrogène	[116]
VI.4.6. Hydrogènes équivalents	[117]
VI.4.7. Intégration.....	[117]
VI.4.8. Couplage spin-spin	[118]
<u>VI.5. Spectrométrie RMN du ^{13}C</u>	[120]
VI.5.1. Théorie	[120]
VI.5.1.1. L'isotope ^{13}C	[120]
VI.5.1.2. Avantage lié à la faible abondance du ^{13}C	[121]
VI.5.2. Couplage carbone 13-proton	[121]
VI.5.3. Découplage du proton en bande large	[122]
VI.5.4. Déplacement chimique δ	[122]
VI.5.5. Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »	[123]
VI.5.6. Choix du solvant	[124]
<u>VI.7. Appareillage</u>	[124]
<u>VI.8. RMN multidimensionnelle : à 2D</u>	[125]
VI.8.1. Intérêt	[125]
VI.8.2. Principe	[126]
VI.8.3. Techniques de mesure.....	[126]
VI.8.3.1. Le temps de préparation	[126]
VI.8.3.2. Temps d'évolution.....	[127]
VI.8.3.3. Le temps de mixage	[127]
VI.8.3.4. Le temps de détection.....	[127]
<u>VI.9. LA RMN 2D - L'idée de JEENER</u>	[127]
<u>VI.10. Corrélation homonucléaire - Spectre COSY</u>	[128]

VI.10.1. Rappel théorique-----	[128]
<u>VI.11. Corrélations hétéronucléaires</u> -----	[130]
VI.11.1.La séquence XHCOOR-----	[131]
VI.11.2.La séquence Hétéronucléaire J-Résolue 2D-----	[133]
VI.11.3.Corrélations Hétéronucléaires en détection Inverse-----	[132]
VI.11.3.1Définition-----	[132]
VI.11.3.2.Les avantages de la détection indirecte-----	[132]
<u>VI.12. Tableau résumant le rôle de séquences 2D présentées</u> -----	[133]
<u>Exercices Corrigés</u> -----	[135]

Chapitre I :

***Rappel sur la structure
de la matière***

I. Introduction :

La matière est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées atomes et molécules, les molécules étant des édifices formés d'au moins deux atomes. C'est l'assemblage de ces atomes et molécules qui définissent la nature d'un échantillon de matière. L'air, l'eau, le sable, le bois et les organismes vivants sont des exemples de matière.

I.2. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

A l'échelle macroscopique, une phase est une quantité de matière homogène, on distingue la phase gazeuse, liquide et solide.

I.2.1.Phase gazeuse :

Les molécules sont pratiquement indépendantes, elles se déplacent grâce à l'agitation thermique, en un mouvement désordonné. Les gaz ne donnent entre eux que des mélanges homogènes ex : air, O₂, H₂, N₂.

I.2.2.Phase liquide :

Les molécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, les interactions sont trop fortes que dans les gaz.

I.2.3.Phase solide :

Les molécules sont disposées selon des arrangements déterminés et presque immobiles.

I.2.4. Corps purs

La matière se trouve sous forme de corps purs (simples ou composés). Les corps purs sont caractérisés par leurs propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc...) ou chimiques. Ils se subdivisent en deux espèces :

I.2.4.1. Corps purs simples :

Constitués de molécules composées d'un seul type d'atome (H₂, O₂, Fe, etc...).

I.2.4.2. Corps purs composés :

Constitués de molécule dont les atomes sont différents (H₂O, NaCl, CO₂, etc...).

I.2.5. Les mélanges dans la matière

La matière se trouve sous forme de mélanges (homogènes ou hétérogènes). Les mélanges sont des composés dont les molécules sont différentes (corps simples ou composés). Ils se classent en deux catégories :

I.2.5.1. Mélanges hétérogènes :

Au sein desquels, on peut distinguer, à l'œil ou à l'aide d'un microscope, des parties ayant des aspects différents (deux ou plusieurs phases). Exemple : mélange eau-huile, sable, eau naturelle non filtrée, etc...

I.2.5.1. Mélanges homogènes :

Qui ont le même aspect (mêmes propriétés) en tous leurs points et au sein desquels, il est impossible de discerner plusieurs constituants. Ils forment une seule phase. Exemples : eau salée ou sucrée (solutions), air, acier (alliages), etc...

I.3. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange et des corps purs composés

I.3.1. Corps purs composés :

Les procédés utilisés pour séparer les corps purs composés sont de nature chimique, on cite essentiellement :

I.3.1.1. La thermolyse ou pyrolyse :

Qui est la décomposition d'une substance par la chaleur.

I.3.1.2. La radiolyse :

Décomposition d'une substance par des radiations lumineuses (UV, visibles ou IR).

I.3.1.3. L'électrolyse :

Décomposition d'une substance par l'électricité ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

I.3.2. Mélanges :

La séparation des mélanges se base sur les différentes propriétés physiques de chaque constituant. Les méthodes utilisées dans ce cas permettent de séparer les mélanges en corps purs.

I.3.2.1. Mélanges hétérogènes :

Les procédés utilisés varient suivant les cas :

I.3.2.1.a. Mélange de solides : On utilise principalement :

Tamissage : si les particules sont de dimensions différentes.

Lévigation : si les particules ont des masses volumiques différentes, on utilise des courants d'eau (séparation de l'or du sable).

Dissolution : si l'un des constituants est soluble dans l'eau ou un autre liquide.

Triage magnétique : Si l'un des solides est magnétique (fer, nickel ou cobalt), on pourra le séparer à l'aide d'un aimant.

I.3.2.1.b. Mélange constitué de solide et de liquide

Filtration : permet la séparation des constituants d'une suspension (suspension de sable dans l'eau).

Centrifugation

I.3.2.1.c. Mélange de liquides

Décantation : se base sur la masse volumique des différents liquides non miscibles (eau + huile).

I.3.2.2. Mélanges homogènes

I.3.2.2.a. Mélange de liquides :

Distillation : se base sur la différence de températures d'ébullition des liquides (séparation du pétrole brut : essence – mazout).

I.3.2.2.b. Mélange solide-liquide :

Cristallisation : (l'eau de mer : eau + sel)

Principe : solide → dissolution → évaporation → solide.

I.3.2.2.c. Mélange gazeux :

Liquéfaction puis distillation, adsorption.

I.4. Changements d'états de la matière

En fonction des conditions extérieures (température et pression), une même substance peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. En effet, le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la figure suivante ci-contre:

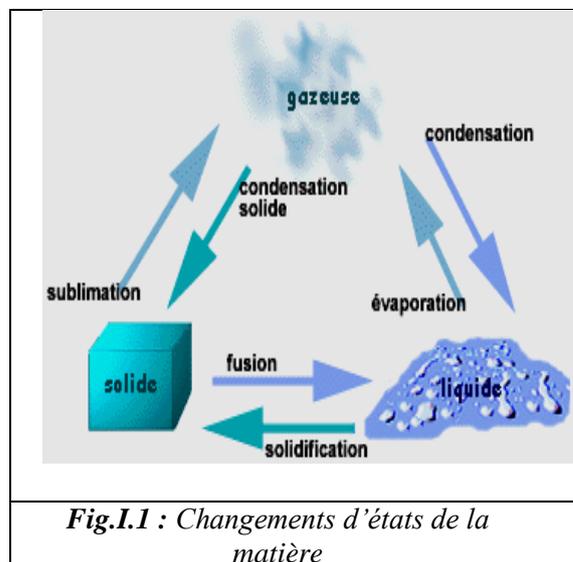


Fig.I.1 : Changements d'états de la matière

I.5. Notions de la matière :

I.5.1. Notion d'atome, molécules, mole et nombre d'Avogadro

- Les atomes s'associent pour donner des molécules, une molécule est par conséquent une union d'atomes.
- La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière.

- Le nombre d'atomes contenus dans une mole est appelé le Nombre d'Avogadro (N_A) $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ (1mole (d'atomes, ions, molécules....) = $6,023 \cdot 10^{23}$ (atomes, ions, molécules....)).

Exemples :

Carbone (C), Oxygène (O), Cuivre (Cu), Aluminium (Al) sont des atomes.

La taille de l'atome est très petite de l'ordre de l'Angstrom ($1^\circ A = 10^{-10} m$) et sa masse est de l'ordre de $10^{-26} Kg$.

CO = carbone + oxygène. Est une molécule

I.5.2. Nombre de moles et le volume molaire

- Le nombre de mole désigne la quantité de matière: la masse molaire est la masse d'une mole.
- Le nombre de mole est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire.

$$n = m/M \dots\dots\dots(I.1)$$

n : nombre de moles, m : masse de composé en g, M : masse molaire du composé en g/mol

- Dans les conditions normales de température et de pression, une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire (V_M) : $V_M = 22.4 l/mol$ dans ce cas $n = V/22.4$ (Loi d'Avogadro-Ampère).

Exemples :

Combien de molécules de butane C_4H_{10} y a-t-il dans un flacon de 25 mL dans les conditions normales de température et de pression ($V_m(gaz) = 22,4 L.mol^{-1}$) ?

On a : 1mole de molécules de $C_4H_{10} \rightarrow N_A$ molécules de C_4H_{10}

n molécules de $C_4H_{10} \rightarrow N$ molécules

Donc : $N = n \times N_A$

$$\text{Or, } n = \frac{V}{V_m} \text{ donc } N = \frac{V}{V_m} \times N_A$$

$$\text{Ainsi : } N = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{22.4} \times 6.023 \cdot 10^{23} = 6.7 \cdot 10^{20} \text{ molécules}$$

I.5.3. Atome gramme:

L'atome-gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimée en gramme (g).

Exemple :

L'atome-gramme de fer représente 56g de Fe et l'atome-gramme de l'oxygène représente 16g d'O.

1.5.4. Unité de masse atomique, masse atomique et moléculaire, conservation de la masse

- Une unité de masse différente au Kg mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées, c'est l'u.m.a ou (u) ;

$$1 \text{ u.m.a} = (1/12) \times (12/N_A) = 1/N_A = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \dots\dots\dots (I.2)$$

- Masse molaire atomique et la masse molaire moléculaire. La masse molaire atomique : est la masse d'une mole d'atomes.

Exemple :

- La masse molaire d'une mole de molécule de l'eau H₂O est :

$$M_{H_2O} = 2 \times M_H + M_O = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}$$

- 1mole d'atomes de Na → N_A atomes de Na → 23g.

La masse d'un atome de Na est : 1 atome de Na → m_{Na}.

$$\text{Donc : } m_{Na} = 23 / N_A = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

I.6. Aspect quantitatif de la matière

I.6.1. Les concentrations

Les concentrations sont des grandeurs avec unités permettant de déterminer la proportion des solutés par rapport à celle du solvant, Selon la nature de l'unité choisie, on distingue :

I.6.1.1. La molarité (C_M) : Exprime le nombre de mole du soluté par litre de solution.

$$C_M = \frac{n_M}{V} = [M] \dots\dots\dots (I.3)$$

Avec : n_i nombre de mole (mol), V : volume en litres (L), C_i ou concentration en mole par litre (mol. L⁻¹).

I.6.1.2. La molalité (m_i) : Exprime la quantité de soluté contenue dans 1000g de solvant.

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{solvant}}} \dots\dots\dots (I.4)$$

1.6.1.3. La normalité (N) : exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (ég. g/l). L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H^+ , OH^- , e^- ... etc.).

$$N = \frac{n_{eq\text{-gramme de soluté}}}{V_{\text{solvant}}} \dots\dots\dots(I.5)$$

Avec :

$$n_{eq\text{-gramme de soluté}} = \frac{m}{M_{eq\text{-gramme}}} \dots\dots\dots(I.6)$$

Et :

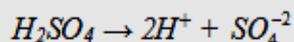
$$M_{eq\text{-gramme}} = \frac{M}{Z} \dots\dots\dots(I.7)$$

$M_{eq\text{-gramme}}$: masse équivalente et M est la masse moléculaire du soluté.

Z représente le nombre de protons H^+ dans le cas d'un soluté acide et le nombre d'hydroxyde OH^- dans le cas d'un soluté basique.

Exemple :

Calcul de la normalité d'une solution H_2SO_4 1M.



SO_4^{-2} ($Z = 2$ et $M_{H_2SO_4} = 158 \text{ g.mol}^{-1}$).

$$n_{eq\text{-gramme}} = \frac{m.Z}{M} \quad \text{et} \quad N = \frac{m.Z}{M.V_{\text{solvant}}} = C.Z$$

Donc: $N = 1 \times 2 = 2 \text{ eq/L}$

1.6.1.4. Concentration massique :

La concentration massique, notée C_m , correspond à la masse de soluté dissous dans un litre de solution. Elle s'exprime en grammes par litre (g.L^{-1}).

$$C_m = \frac{m_i}{V} \dots\dots\dots(I.8)$$

Avec : m_i masse du soluté i (g), V : volume en litres (L), C_m concentration massique.

Cependant, ces deux expressions de la concentration sont liées entre elles : connaissant l'une, il est possible d'en déduire l'autre. En effet,

$$m_i = M_i \times n_i \Rightarrow C_m = \frac{m_i}{V} = \frac{M_i \times n_i}{V} \dots\dots\dots(I.9)$$

On retrouve alors l'expression de la concentration molaire C du soluté « i ». Ainsi

$$C_m = C \times M_i \dots\dots\dots(I.10)$$

Exemple :

Sur l'étiquette d'une eau minérale, on peut lire « calcium 486 mg.L ». Cette information correspond à la concentration massique des ions calcium dans l'eau. Calculons la quantité d'ions calcium contenue dans un verre d'eau d'une contenance égale à 150 mL. La concentration molaire des ions calcium dans cette eau vaut:

$$[Ca^{2+}] = \frac{C_m}{M_{Ca^{2+}}} = \frac{486 \cdot 10^{-3}}{40.1} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité d'ions calcium se déduit du résultat précédent, connaissant le volume de la solution : $[Ca^{2+}] = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V_{solution}} \Leftrightarrow n_{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}] \times V_{solution}$

$$n_{Ca^{2+}} = 1,21 \cdot 10^{-2} \times 150 \cdot 10^{-3} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

I.6.2. Le pourcentage (%) d'une solution :

Indique la masse de substance pour 100g de solution. Il s'agit d'une comparaison poids-poids.

I.6.2.1. La fraction molaire et massiques (Xi) : Lorsqu'une phase (liquide, solide ou gaz) contient plusieurs espèces chimiques, il peut être pratique d'exprimer la proportion de chaque entité au sein de la phase. On fait alors appel aux notions de fractions massique ou molaire.

La fraction molaire x d'un composé (A) au sein d'un mélange contenant (A) et (B) s'exprime par rapport à sa quantité de matière :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \dots\dots\dots(I.11)$$

En généralisant pour un mélange contenant « i » composés :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \dots\dots\dots(I.12)$$

On notera que pour des mélanges gazeux, la fraction molaire se note y .

La fraction massique du composé (A) au sein du mélange (A) et (B) s'exprime par la relation suivante :

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} \dots\dots\dots(I.13)$$

On peut généraliser cette formule pour un mélange contenant « i » composés :

$$x_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \dots\dots\dots(I.14)$$

I.6.3. La masse volumique :

Est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.

$$\rho = m/V \dots\dots\dots(I.15)$$

Où m est la masse de la substance homogène occupant un volume V .

Exemple :

Déterminer la masse volumique de l'eau sachant que 1 cm^3 de ce dernier pèse 1g.

$$\rho_{\text{eau}} = \frac{m}{V} = \frac{1}{1} = 1.g.cm^{-3} = 1000Kg.m^{-3} = 1Kg.L^{-1}$$

I.6.4. La dilution d'une solution aqueuse :

Consiste à en diminuer la concentration par l'ajout d'un solvant (eau). La solution initiale de concentration supérieure est appelée solution-mère. La solution finale de concentration inférieure est appelée solution-fille (solution diluée). Lors d'une dilution, il ya conservation de la quantité de matière de soluté de telle sorte que l'on peut écrire :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \dots\dots\dots(I.16)$$

Avec :

- n : quantité de matière.
- V : volume.
- C : la concentration.

Exemple :

Pour préparer un volume $V_1=100 \text{ mL}$ d'une solution fille d'hydroxyde de potassium de concentration $C_1=2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium mère de concentration $C_0 = 5,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut prélever un volume V_0 de la solution mère égale à :

$$n_0 = n_1 \text{ donc : } C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{2.5.10^{-3} \times 100.10^{-3}}{5.10^{-2}} = 5.10^{-3} L = 5ml$$

I.6.5. Volume molaire :

C'est le volume qu'occupe une mole de substance à l'état gazeux. Dans les conditions normales de pression et de température (CNPT) : $P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, une mole de substance gazeuse occupe un volume de $22,4 \text{ L}$ noté V_m . Pour un nombre de moles n , le volume est :

$$V = V_m \times n \dots\dots\dots(I.17)$$

Avec : V est le volume de la substance (L), n est la quantité de matière (*mole*) et V_m le volume molaire ($L \cdot \text{mol}^{-1}$).

Exemple :

Calculer la masse molaire de l'air dans les conditions normales ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 0^\circ\text{C}$ et $n = 1 \text{ mol}$).

La masse volumique de l'air à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 0^\circ\text{C}$ est : $\rho_{\text{air}} = 1,293 \text{ g} \cdot L^{-1}$.

Dans les conditions normales, une mole d'air occupe un volume V_m qui est de $22,4 \text{ L}$. Donc, la masse d'air correspondante à $22,4 \text{ L}$ correspond à la masse molaire (M_{air}) de l'air:

On sait que : $1 \text{ L d'air} \rightarrow 1,293 \text{ g}$

$1 \text{ mole d'air, soit } 22,4 \text{ L} \rightarrow x$

Donc : $x = (22,4 \times 1,293) / 1 = 29 \text{ g}$, c'est-à-dire $22,4 \text{ L d'air}$ pèse 29 g .

$$d = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M}{29} \Rightarrow M = 29 \cdot d \text{ qui est la masse moléculaire du gaz.}$$

I.7. Lois des solutions diluées : lois de Raoult

Cryométrie et Ebulliométrie sont des techniques permettent de mesurer des masses molaires du corps dissous ainsi que la concentration de la solution.

I.7.1. Ebulliométrie :

Permet de quantifier l'élévation de la température d'ébullition d'un solvant en fonction de la quantité de soluté ajouté.

$$\Delta T_e = K_e \cdot C_m \dots\dots\dots(I.18)$$

Avec :

- $\Delta T_e = T - T_0$: est la différence entre la température de solution (T) et du solvant (T_0).
- K_e : la constante ébulliométrique du solvant.
- C_m : la molalité.

I.7.2. Cryométrie :

Permet de quantifier l'abaissement de la température de congélation d'un solvant en fonction de la quantité de soluté ajouté.

$$\Delta T_f = k_f \cdot C_m \dots \dots \dots (I.19)$$

Avec :

- $\Delta T_f = T_0 - T$ est la différence entre la température du solvant (T_0) et de la solution (T).
- k_f : la constante cryométrique du solvant.
- C_m : la molalité.

I.8. L'atome et ses constituants

La matière quelque soit son état physique est constitué de fines particules invisibles et indivisibles dites atomes. Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules : protons, neutrons et électrons.

I.8.1. L'atome :

Un atome est constitué d'un noyau sphérique central, autour duquel gravitent des électrons (modèle de Rutherford).

Exemple :

Carbone (C), Oxygène (O), Cuivre (Cu), Aluminium (Al).

La taille de l'atome est très petite de l'ordre de l'Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et sa masse est de l'ordre de 10^{-26} Kg .

I.8.1.2. L'électron

C'est une particule matérielle stable de :

- Charge électrique négative: $q_e = -e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb (C)}$
- Masse : $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

I.8.3. Le noyau :

Il est constitué de protons de charge électrique positive, et de neutrons de charge électrique nulle.

I.8.4. Nucléons :

Ces particules qui constituent le noyau sont également appelées nucléons

I.8.5. Le proton :

A une charge positive et égale en valeur absolue à celle de l'électron soit:

- $q_p = q_e = e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.
- Masse est: $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$ kg.

I.8.6. Le neutron:

Est une particule neutre ($q_n = 0$) et sa masse est à peu près égale à celle du proton soit:

- $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
- $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg.

N.B :

- L'atome est toujours électriquement neutre car il contient autant d'électrons que de protons (la charge positive du noyau est compensée par la charge négative des électrons qui gravitent autour).
- La masse du proton est égale à 1836 fois celle de l'électron, et celle du noyau est égale à 1839 fois la masse de l'électron :

$$\frac{m_p}{m_{e^-}} = 1836 \cdot 10^4 ; \frac{m_n}{m_{e^-}} = 1839 \cdot 10^4 .$$

- La masse de l'atome est concentrée dans son noyau car la masse de l'électron est négligeable devant celles du proton et du neutron.
- La taille d'un atome est de l'ordre de 10^{-10} m et celle du noyau est de l'ordre de 10^{-15} m.
- Le volume d'un atome est donc principalement le volume occupé par son cortège électronique.
- L'association de deux ou plusieurs atomes forment une molécule (exple : un atome de sodium et un atome de chlore forment la molécule de chlorure de sodium NaCl).

I.9. Représentation symbolique du noyau d'un atome :

Le noyau d'un élément X peut être représenté symboliquement par : ${}^A_Z X$ où :

- X : représente le symbole d'une espèce atomique ou de l'élément.
- Z : est le nombre de protons, appelé aussi le numéro atomique.
- A : est le nombre de nucléons.

C'est à dire : le nombre de protons Z + nombre de neutrons N du noyau.

Appelé aussi le nombre de masse : Cette représentation symbolique ${}^A_Z X$ est appelée aussi : Nucléide ou Nuclide.

Exemple :

L'atome de fer ${}^{56}_{26}Fe$ contient :

$Z = 26$ (26 protons dans le noyau donc 26 électrons).

$A = 56$ (56 nucléons, donc $N = 56 - 26 = 30$ neutrons dans le noyau).

I.10. Les ions monoatomiques et polyatomiques :

Les ions monoatomiques sont formés à partir de l'atome par perte ou gain d'un ou plusieurs électrons. Au cours du passage de l'atome à l'ion, le noyau n'est pas modifié (Z n'est pas modifié) mais l'aspect de la matière change comme, par exemple, le cuivre qui est un métal rouge mais l'ion cuivre a une couleur bleu.

I.10.1. Les anions :

L'atome a gagné un ou plusieurs électrons, les ions sont chargés négativement.

Exemple :

L'anion sulfate SO_4^{-2}

I.10.2. Les cations :

L'atome a perdu un ou plusieurs électrons, les ions sont chargés positivement.

Les ions se regroupent entre eux pour former des composés ioniques qui sont électriquement neutre : $NaCl$ solide dissout dans l'eau donne une solution ionique de (Na^+ et Cl^-). Les ions polyatomiques sont constitués de plusieurs atomes, le tout ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Exemple :

- L'ion cuivre ${}^{63}_{29}Cu^{+2}$ contient: $Z = 29$ (29 protons et $29 - 2 = 27$ électrons car il a perdu 2 électrons) et $A = 63$ (63 nucléons, donc $N = 63 - 29 = 34$ neutrons).
- L'ion chlore ${}^{35}_{17}Cl^-$ contient : $Z = 17$ (17 protons et $17 + 1 = 18$ électrons car il a gagné 1 électrons) et $A = 35$ (35 nucléons, donc $N = 35 - 17 = 18$ neutrons).

I.11. Les isotopes :

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique dont les noyaux possèdent le même nombre de protons (Z) et d'électrons, mais des nombres de neutrons (N) différents. Il existe 1200 isotopes dont 300 stables.

En revanche, le noyau des isotopes d'un même élément ne contient pas le même nombre de neutrons. La proportion de neutrons dans un noyau peut le rendre instable, donc radioactif. La proportion des isotopes stables par rapport aux instables varie donc au cours du temps.

Exemple :

Isotopes de l'Uranium : ${}_{92}^{234}\text{U}$; ${}_{92}^{235}\text{U}$; ${}_{92}^{236}\text{U}$

Isotopes de l'hydrogène : ${}_{1}^1\text{H}$; ${}_{1}^2\text{H}$; appelé aussi deutérium : ${}_{1}^2\text{D}$

${}_{1}^3\text{H}$ Appelé aussi tritium ${}_{1}^3\text{T}$

La masse atomique d'un élément chimique qui possède plusieurs isotopes est la moyenne pondérée de la masse atomique de ses différents isotopes :

$$M = \sum \frac{a_i \times M_i}{100} \dots\dots\dots(I.20)$$

- M_i : masse de l'isotope i ,
- $M_i \approx A_i$: nombre de masse de l'isotope i .
- a_i : abondance relative de l'isotope i (%), ou coefficient de pondération.

Exemple :

Le magnésium naturel comprend 3 isotopes :

${}_{12}^{24}\text{M}$: $a_i = 78,60$ % et $m = 23,9850$ uma.

${}_{12}^{25}\text{M}$: $a_i = 10,10$ % et $m = 24,9858$ uma

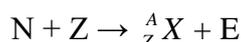
${}_{12}^{26}\text{M}$: $a_i = 11,30$ % et $m = 25,9826$ uma

Donc la masse atomique relative est :

$$(23,9850 \times 78,60) + (24,9858 \times 10,10) + (25,9826 \times 11,30) / 100 = 24,312 \text{ uma}$$

I.12.Énergie de liaison et énergie de cohésion

L'énergie de liaison (E) est définie comme étant l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau atomique à partir de particules élémentaires : protons et neutrons.



Cette énergie E , qui est négative, est exprimée par la relation d'Albert Einstein (équivalence énergie-masse) :

$$E = \Delta m \times C^2 \dots\dots\dots(I.21)$$

Ou :

- C : est la célérité ou la vitesse de la lumière dans le vide (3.10^8 m/s),
- Δm : défaut de masse qui est la différence entre la masse des nucléons et celle du noyau formé :

$$\Delta m = Z.m_p + (A - Z).m_n - m_{\text{noyau}} \dots \dots \dots (I.22)$$

I.12.2. L'énergie de cohésion (E_{coh}) :

Est l'énergie qu'il faudrait apporter au noyau pour le dissocier en ses nucléons.

C'est une énergie positive. ${}^A_Z X + E_{coh} \rightarrow Z + N$

Ou : $E_{coh} = -E \dots \dots \dots (I.23)$

En générale, l'énergie de cohésion par nucléon A est donnée par : E/A . E est l'énergie dégagée lors de la formation du noyau et aussi, l'énergie à fournir pour détruire le noyau en ses nucléons.

I.12.3. Unité de l'énergie :

L'énergie exprimée en joule pour les réactions nucléaires est très élevée. Il est donc préférable d'utiliser une unité plus petite que le joule : il s'agit de l'électron-volt.

I.12.3.1. Un électron-volt (eV) :

Est l'énergie d'un électron dans un champ de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = (1 \text{ e}) \times (1 \text{ V}) = 1,6.10^{-19} \times 1 = 1,6.10^{-19} \text{ J} \quad 1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

(MeV: Méga électron-volt).

I.13. Généralités sur Radioactivités naturelles

I.13.1. Historique

La radioactivité naturelle a été découverte pour la première fois par le physicien français Antoine Henri Becquerel (1852-1908) par hasard. Il remarqua que le sulfate d'uranium et de potassium émettait des rayonnements invisibles capables de traverser un cache opaque à la lumière et d'impressionner une plaque photographique. Ernest Rutherford découvre la nature du rayonnement : la radiation émise est de nature différente, on y trouve deux sortes (α et β) influencées par les champs magnétique et électrique et une troisième (γ) insensible aux champs précédents.

I.13.2. Définition :

On appelle radioactivité naturelle la propriété de certains noyaux à se désintégrer spontanément en émettant divers rayonnement: une particule α , un électron ${}^0_{-1}e$ ou

un positon ou positron ${}^0_{+1}e$; et parfois un rayonnement électromagnétique très énergétique appelé rayonnement γ . Le noyau qui se désintègre est appelé noyau père et le noyau qui apparaît est appelé noyau fils

I.13.3. Stabilité des noyaux:

Soit le noyau de l'élément suivant A_ZX et $A = Z + N$:

- Un noyau stable est un noyau qui garde indéfiniment la même composition (le rapport

$$\frac{A - Z}{Z} = 1).$$

- Un noyau instable, ou radioactif (le rapport $\frac{A - Z}{Z} \geq 1,5$), est un noyau qui se désintègre en émettant spontanément des particules α ou β souvent accompagnée d'un rayonnement γ .

I.13.4. Courbe d'Aston et énergie de liaison par nucléon

Un noyau atomique est d'autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon est grande. On peut porter sur un diagramme appelé courbe d'Aston la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre A de nucléons. Cette courbe est un étalon de la stabilité d'un noyau.

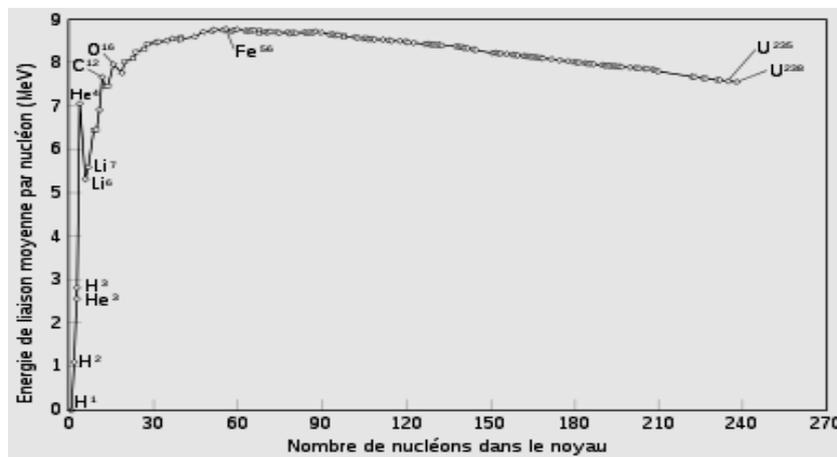


Fig.I.1 : Courbe d'Aston : énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de masse, pour les isotopes les plus courants.

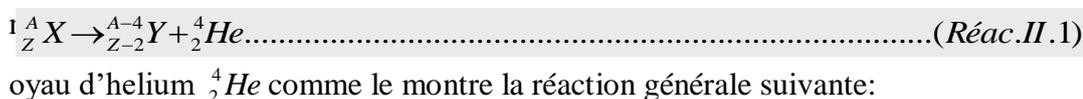
- La courbe présente un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondant étant les atomes les plus stables qui existent.
- La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes "légers" de $A < 15$. Du côté des atomes "lourds" de $Z > 15$ cette pente est beaucoup plus douce.

- Les atomes dont l'énergie de liaison moyenne est faible (de $E_{coh}/Z < 7,5 \text{ MeV}/\text{nucléon}$) vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $Z = 60$.
- Deux processus différents sont possibles : soit la fusion pour les atomes légers et la fission pour les atomes lourds.

I.13.5. Différent type de radioactivités naturelles ou rayonnements

I.13.5.1. Radioactivité α :

Elle concerne essentiellement les éléments lourds dont le numéro atomique $Z > 83$, c'est-à-dire le noyau père est très massif, son instabilité est due à un excès de nucléons : excès de protons ou de neutrons. La particule émise dans ce cas est le



Exemple : ${}^{238}_{92} \text{U} \rightarrow {}^{234}_{90} \text{Th} + {}^4_2 \text{He}$

Les particules alpha sont facilement arrêtées par quelque centimètre d'air ou de feuille de papier, elles ont un pouvoir de pénétration faible. Le rayonnement α est le plus ionisant et il n'existe pas d'application médicale pour la radioactivité α .

I.13.5.2. Radioactivité β :

Ce type de radioactivité concerne les noyaux légers instables.

Radioactivité β^- : Affecte les nucléides présentant un excès de neutrons $N > Z$. (émission d'un électron ${}^0_{-1} e$), et d'un antineutrino $\bar{\nu}$ (particule sans charge et sans masse, nécessaire pour assurer le principe de conservation de l'énergie).



Exemple :

La transformation du carbone 14 en azote 14 est suivie d'une émission d'une particule β^- : ${}^{14}_6 \text{C} \rightarrow {}^{14}_7 \text{N} + {}^0_{-1} e + \bar{\nu}$

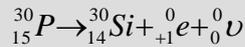
Le rayonnement β^- est moyennement pénétrant, il est arrêté par une feuille d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur.

Radioactivité β^+ : La radioactivité β^+ affecte les nucléides présentant un excès de protons $Z > N$. Lors de cette désintégration, il y a émission d'un positon ou

positron ${}_{+1}^0e$ (antiparticule associée à l'électron), et d'un neutrino ν .



Exemple :



Les rayonnements β^+ sont des particules à durée de vie très courte, ils sont moyennement pénétrant comme dans le cas des rayonnements β^- , ils ne concernent que les noyaux artificiels.

II.13.5.3. Radioactivité γ :

Chaque noyau est caractérisé par un état énergétique fondamental. Lors d'une désintégration α ou β , le noyau fils formé n'atteint pas immédiatement son état fondamental, il se trouve dans un état excité. La désexcitation de ce noyau libère une grande énergie sous forme de rayonnement électromagnétique, correspondant à l'émission de photons de très haute fréquence : c'est donc un rayonnement très énergétique :



${}^A_ZY^*$ noyau fils émis dans l'état excité et $Y A Z$ noyau fils désexcité.

Exemple :



Remarque : Ce type de rayonnement est très pénétrant, il faut une forte épaisseur de béton ou de plomb pour s'en protéger. Bien qu'il soit moins ionisant que les rayonnements β , son très fort pouvoir de pénétration le rend particulièrement dangereux pour les organismes vivants.

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Un échantillon de méthane CH₄ a une masse $m = 0,32$ g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de CH₄ et d'atomes de C et de H dans cet échantillon ?

$$M_C = 12 \text{ g. mol}^{-1}$$

Corrigés

$$M_H = 1 \text{ g. mol}^{-1} \text{ nombre de moles :}$$

$$n = m / M \text{ 2g de H}_2 \text{ correspond à } n = 2/2 = 1 \text{ mole de molécules,}$$

$$\text{à } 1,6,02310^{23} \text{ molécules et à } 2,6,02310^{23} \text{ atomes de H}$$

Exercice 02 :

Considérons l'élément phosphore P (Z=15) (isotopiquement pur, nucléide $^{31}_{15}\text{P}$):

1. Déterminer, en u.m.a, la masse du noyau, puis celle de l'atome de phosphore.
2. Est-il raisonnable de considérer que la masse de l'atome est localisée dans le noyau ?
3. Calculer la masse atomique molaire de cet élément.
4. La valeur réelle est de $30,9738 \text{ g. mol}^{-1}$. Que peut-on en conclure ?

Corrigés

$$1. \text{ Masse du noyau : } 15.m_p + 16.m_n = 15. 1,007277 + 16. 1,008665$$

$$m_{\text{noyau}} = 31,247795 \text{ uma} = 5,1880782.10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{Masse de l'atome de phosphore : } 15 m_e = 1,36643 .10^{-26} \text{ g}$$

$$m_{\text{at}} = 15. m_p + 16. m_n + 15 m_e = 5,18944463.10^{-23} \text{ g} = 31,256025 \text{ uma}$$

$$2. \text{ Oui, car : } m_e \ll m_p + m_n$$

$$3. \text{ Masse atomique molaire du phosphore : } M(\text{P}) = m_{\text{at}} \cdot N = 31,256025 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$4. \text{ La valeur réelle est de } 30,9738 \text{ g. mol}^{-1}.$$

$$\text{Le défaut de masse est : } \Delta m = 31,2560 - 30,9738 = 0,2822 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le système perd de la masse sous forme d'énergie lors de la formation du noyau (relation d'Einstein $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$).

Exercice 03 :

L'élément gallium Ga ($Z=31$) possède deux isotopes stables ^{69}Ga et ^{71}Ga .

1. Déterminer les valeurs approximatives de leurs abondances naturelles sachant que la masse molaire atomique du gallium est de $69,72 \text{ g. mol}^{-1}$.

2. Pourquoi le résultat n'est-il qu'approximatif ?

3. Il existe trois isotopes radioactifs du gallium ^{66}Ga , ^{72}Ga , et ^{73}Ga .

Prévoir pour chacun son type de radioactivité et écrire la réaction correspondante.

^{69}Ga : 31 protons et 38 neutrons - Isotope stable

^{71}Ga : 31 protons et 40 neutrons - Isotope stable

Corrigés

1. Les deux isotopes de gallium Ga ($Z=31$) sont notés (1) pour ^{69}Ga et (2) pour ^{71}Ga .

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \text{ Avec } M_1 \approx A_1 = 69 \text{ et } M_2 \approx A_2 = 71 \quad 69,72 = 69 x_1 + 71 x_2$$

Avec $x_1 + x_2 = 1$ $69,72 = 69 x_1 + 71 (1 - x_1)$ $x_1 = 0,64$ et $x_2 = 0,36$ 64 % de ^{69}Ga et 36 % de ^{71}Ga

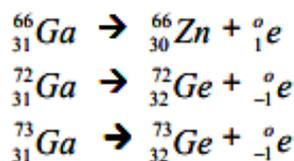
2. L'élément naturel est composé de plusieurs isotopes en proportion différente. Sa masse molaire étant la somme de ces proportions molaires, elle ne peut être un nombre entier. Elle n'est donc pas strictement égale au nombre de masse car ce dernier est un nombre entier pour chaque isotope (voir exercice précédent).

3. ^{66}Ga : 31 protons et 35 neutrons - Isotope stable Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un défaut de neutrons.

Pour se stabiliser, il cherchera à transformer un proton en neutron, il émettra donc de l'électricité positive, c'est un émetteur β^+ .

4. ^{72}Ga : 31 protons et 41 neutrons - Isotope Instable Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur β^- .

5. ^{73}Ga : 31 protons et 42 neutrons - Isotope Instable Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur β^- .



Exercice 04 :

L'élément magnésium Mg ($Z=12$) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement : 0,101 pour ^{25}Mg et 0,113 pour ^{26}Mg .

1. Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel.
2. Pourquoi la valeur obtenue n'est-elle qu'approchée ?

Corrigés

1. Masse molaire atomique du magnésium naturel Mg ($Z=12$).

Soit $M = \sum x_i M_i$ avec M_i : nombre de masse et x_i la fraction molaire des isotopes.

$$x(^{26}\text{Mg}) = 0,113 \text{ et } M(^{26}\text{Mg}) \approx 26 ; \quad x(^{25}\text{Mg}) = 0,101 \text{ et } M(^{25}\text{Mg}) \approx 25$$

$$x(^{24}\text{Mg}) = 1 - x(^{25}\text{Mg}) - x(^{26}\text{Mg}) \text{ et}$$

$$M(^{24}\text{Mg}) \approx 24 \quad x(^{24}\text{Mg}) = 1 - (0,101 + 0,113) = 0,786$$

$$M(\text{Mg}) = [x(^{24}\text{Mg}) \cdot M(^{24}\text{Mg})] + [x(^{25}\text{Mg}) \cdot M(^{25}\text{Mg})] + [x(^{26}\text{Mg}) \cdot M(^{26}\text{Mg})]$$

$$M(\text{Mg}) = (0,786 \times 24) + (0,101 \times 25) + (0,113 \times 26) = 24,3 \text{ g. mol}^{-1}$$

2. La masse molaire n'est pas strictement égale au nombre de masse car l'élément naturel est composé de plusieurs isotopes d'abondance différente (voir exercice précédent).

Exercice 05 :

On fait dissoudre un volume de 20 cm^3 de NH_3 gaz dans 500 ml d'eau.

Calculer la concentration de NH_3 .

Corrigés

D'après l'expression précédente on peut écrire :

$$[\text{NH}_3] = \frac{n(\text{NH}_3)}{V} = \frac{V(\text{NH}_3)}{V \times V_m} = \frac{20 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-3} \times 22,4} = 1,78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Exercice 06 :

On dissout 5 g de sulfate de cuivre (CuSO_4) dans 400 mL d'eau.

Quelle est alors la concentration massique du sulfate de cuivre ?

Corrigés

On a : $m(\text{CuSO}_4) = 5 \text{ g}$, $V = 400 \text{ mL}$ et

$$C_m(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{V} = \frac{5}{400 \times 10^{-3}} = 12,5 \text{ g/L}$$

Chapitre II :
Interaction Matière
Rayonnement

II.1. Introduction

D'une manière générale, on peut définir un rayonnement ou radiation comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace, sous forme d'ondes électromagnétiques ou de particules. Les rayonnements ne peuvent être détectés et caractérisés que grâce à leurs interactions avec la matière dans laquelle ils se propagent. Ils peuvent céder au milieu qu'ils traversent, la totalité ou une partie de leur énergie au cours de ces interactions.

Un rayonnement est dit ionisant quand il est susceptible d'arracher des électrons à la matière. Une définition plus exhaustive est donnée : « un rayonnement ionisant est un transport d'énergie sous la forme des particules ou d'ondes électromagnétiques d'une longueur d'ondes inférieure ou égale à 100 nanomètres, soit d'une fréquence supérieure ou égale à 3×10^{15} hertz, pouvant produire des ions directement ou indirectement. ». L'équivalent en énergie correspond à 12,4 eV. Parmi ces rayonnements, on distingue ceux qui sont directement ionisants, particules chargées, de ceux qui sont dits indirectement ionisants car n'étant pas chargés.

I.1. Qu'est-ce que la lumière ?

La lumière est un phénomène complexe.

Elle est décrite à la fois par une onde électromagnétique et par une particule le photon.

Pour que la lumière soit visible (par l'homme) il faut que la longueur d'onde (λ) dans le vide soit comprise entre 400 et 750 nm.

Cette condition impose un domaine de fréquence (f) et aussi que l'énergie de chaque photon appartienne à un intervalle bien déterminé.

II.2. Spectre de la lumière :

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement: on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un spectre.

II.2.1. Spectre continu :

Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un spectre continu, il comporte toutes les fréquences ou longueurs d'onde.

La lumière blanche est une lumière polychromatique, c-à-d. constituée de plusieurs radiations de fréquences différentes.).

La couleur de la lumière est liée à la valeur de la fréquence ν (ou longueur d'onde λ).

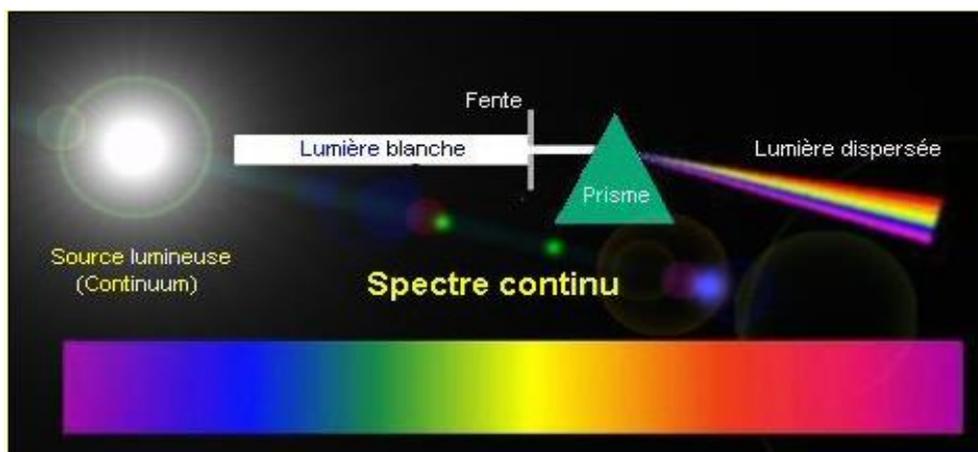


Fig.II.1: Spectre continue d'un rayonnement

II.2.2. Spectre discontinu :

Lorsqu'une source émet un rayonnement qui ne comporte que certaines fréquences, on dit qu'il présente un spectre discontinu appelé aussi spectre de raies.

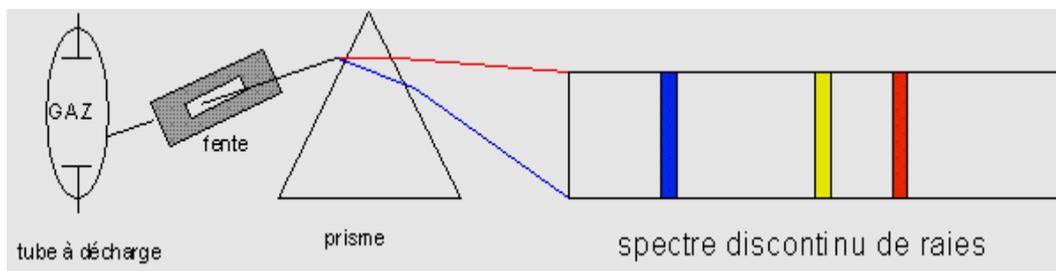


Fig.II.2 : Spectre discontinu de raies

Quand un spectre ne comporte qu'une seule raie, la lumière analysée est appelée lumière monochromatique, elle ne peut être décomposée par un prisme.

II.2.3.Aspect de la lumière :

La lumière ou radiation électromagnétique présente deux aspects λ .

II.2.3.1.Un aspect ondulatoire : résultant de la propagation d'une onde de longueur d'onde.

II.2.3.2.Un aspect corpusculaire : correspond à un flux de particules appelé photons. Chaque photon est un porteur de grain d'énergie ou quantum d'énergie :

$$E = h\nu \dots \dots \dots (II.1)$$

Qui est considérée comme étant la plus petite énergie transportée par une radiation.

- E : énergie de la radiation lumineuse
- h : la constante de Planck vaut $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

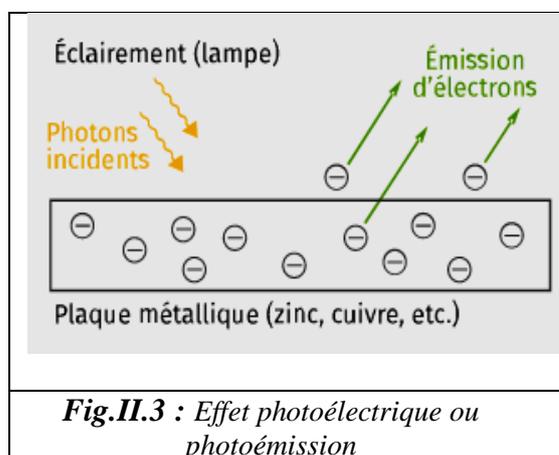
II.3. Effet photoélectrique ou photoémission

II.3.1. Historique :

En 1886, le physicien allemand **Heinrich Rudolf Hertz** réalisa expérimentalement qu'un matériau métallique exposé à la lumière pouvait émettre des particules chargées négativement (électron). Cette découverte fut baptisée au nom de l'effet photoélectrique.

II.3.2. Expérience de photoémission

Lorsque on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. C'est Albert Einstein qui a apporté cette explication à l'expérience de **Hertz**.



Pour arracher les électrons d'une surface métallique soumise à un rayonnement électromagnétique, il faut fournir une énergie E_0 , appelée énergie d'extraction ou énergie de seuil photoélectrique : Pour que l'effet photoélectrique se produise, il faut que :

$E_0 = h\nu_0 \dots \dots \dots (II.2)$

$> E_0 \Rightarrow h\nu > h\nu_0 \Rightarrow \nu > \nu_0 \Rightarrow c/\lambda > c/\lambda_0 \Rightarrow \lambda < \lambda_0$

II.4.Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

II.4.1.Principe de l'expérience :

C'est le spectre d'émission le plus simple. Il est obtenu par décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène sous faible pression (1mm Hg). Les atomes d'hydrogène ainsi excités émettent une lumière rosée. A l'aide d'un prisme, cette lumière est décomposée en quatre bandes de lumière ou quatre raies lumineuses dans le domaine du visible :

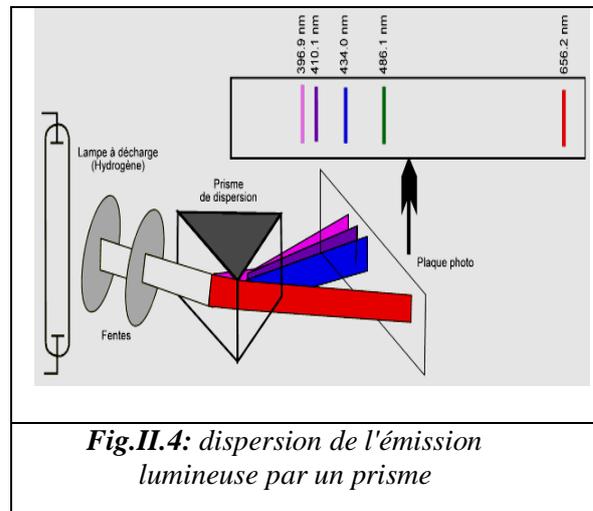


Fig.II.4: dispersion de l'émission lumineuse par un prisme

- Violet* : $\lambda = 410 \text{ nm}$
- Indigo* : $\lambda = 434 \text{ nm}$
- Turquoise (bleu - vert)* : $\lambda = 486 \text{ nm}$
- Rouge* : $\lambda = 656 \text{ nm}$

Ces quatre raies visibles du spectre d'hydrogène ont été observées par Balmer en 1855. Des raies du spectre λ Rydberg (1889) a trouvé une relation simple entre la longueur d'onde de l'hydrogène :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \dots \dots \dots (II.3)$$

$\bar{\nu}$; ν ; $1/\lambda$: nombres d'onde (cm^{-1}) ;

R_H : constante de Rydberg, $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ et n: un nombre entier.

Des radiations UV (*ultraviolet*) et IR (*infrarouge*) sont aussi émises par l'hydrogène. Ces raies de spectre ont été découvertes par Lyman (UV), Pashen (IR), Brackett (IR) et Pfund (IR). Pour trouver la position de toutes les raies du spectre de l'hydrogène, la formule de Balmer Rydberg a été généralisée :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \dots \dots \dots (II.4)$$

n et m étant des nombres entiers avec $n < m$. ils représentent des niveaux d'énergie.

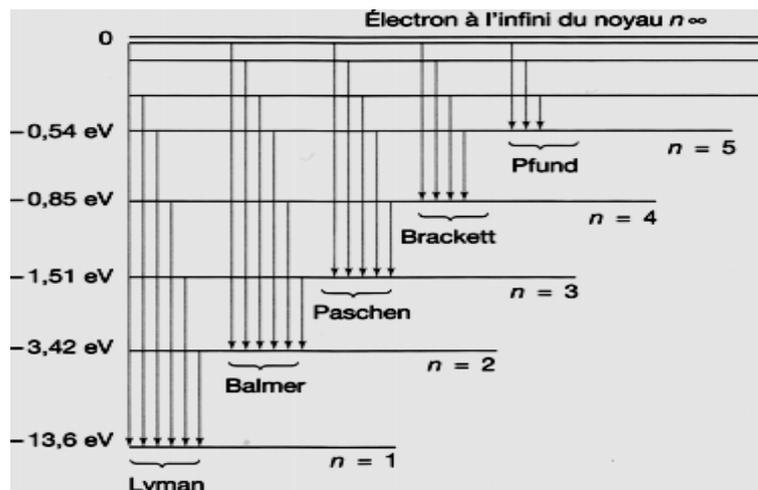


Fig.II.5 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

II.4.2. Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène :

Partant du modèle atomique du Rutherford (l'électron de l'atome d'hydrogène forme autour du noyau une orbite circulaire), Bohr (physicien Danois, 1913) explique le spectre d'hydrogène comme suit :

- Lorsque l'atome n'est pas excité, l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie, il est à l'état fondamental (au repos).
- Quand cet atome est excité, c'est-à-dire qu'il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique du niveau fondamental à un niveau permis de plus haute énergie, l'électron passe sur une orbite plus loin.
- L'électron de l'atome excité ne reste pas longtemps sur cette orbite, puisqu'il se retrouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie inférieur (état fondamental) en libérant l'énergie qu'il a reçu. Cette énergie émise sous forme de photons (lumière) correspond à la différence d'énergie des deux orbites.
- Seuls certains niveaux de l'atome sont permis : les niveaux d'énergie sont quantifiés.
- L'énergie lumineuse d'une raie de fréquence ν correspond à l'émission d'un quantum d'énergie :

$$\Delta E = h.\nu = h \frac{c}{\lambda} = h.c.R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \dots\dots\dots (II.5)$$

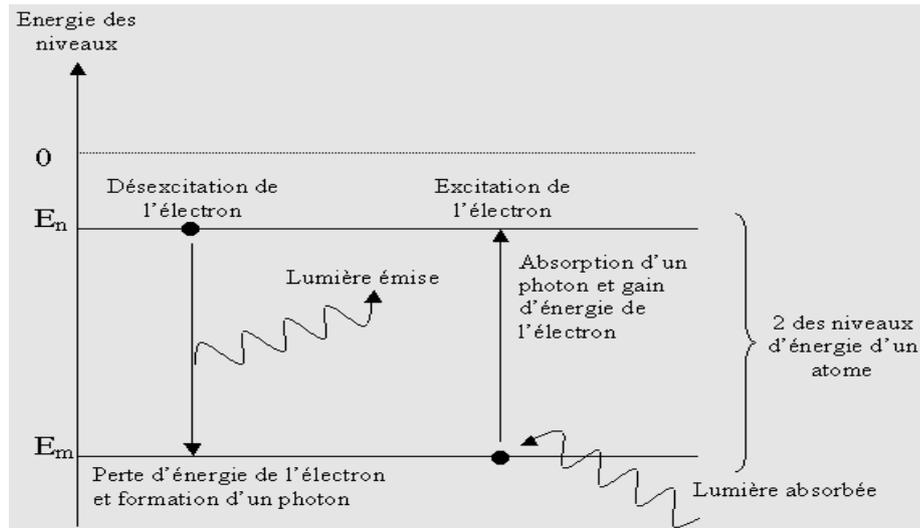


Fig.II.6 : La lumière est l'énergie transmise par photons

II.4.3. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

Pour chaque série de raies, il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du niveau $n \rightarrow \infty$ au niveau n_l de chaque série.

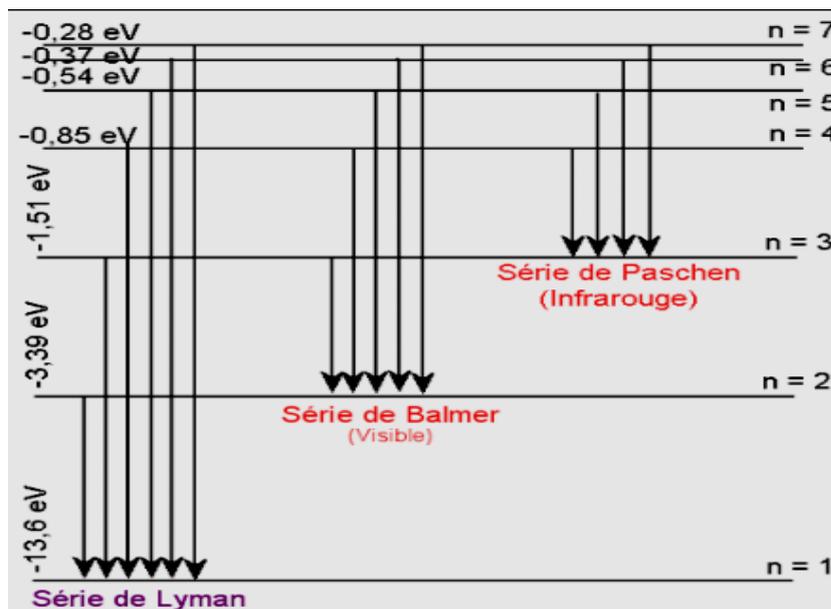


Fig.II.7 : Echelle d'énergie non respecté.

La différence d'énergie qui accompagne cette transition est :

$$\Delta E_{n_l \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_{n_l} = h \nu_{limite} \dots \dots \dots (II.6)$$

ν_{limite} : est la fréquence de la raie limite et $E_{\infty} = 0$ par convention.

Dans le cas de la série de Lyman :

$$\Delta E = 0 - E_{n_l} = +13,6 \text{ ev} \dots \dots \dots (II.7)$$

C'est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau $n_1 = 1$ au niveau $n = \infty$. Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de l'atome d'hydrogène. Cette énergie est appelée énergie d'ionisation E_i de l'atome hydrogène

II.5.Modèles quantiques ou ondulatoires de l'atome

Il postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. Toute particule en mouvement avec une vitesse v (notamment les électrons) de masse m , peut être associée à une onde dont la longueur d'onde λ est reliée à la quantité de mouvement par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \dots\dots\dots(II.8)$$

Où : h est la constante de Planck.

Selon De Broglie, même les gros objets (macroscopiques) ont des propriétés ondulatoires, mais il est impossible d'observer les ondes qui leur sont associées à cause de leurs longueurs λ d'onde qui est très petite. La longueur d'onde n'a pas de signification physique que si elle est appliquée à l'échelle microscopique.

II.5.1 .Les nombres quantiques :

L'état d'un électron dans un atome (son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbite) est défini par quatre paramètres appelés : nombres quantiques.

II.5.1.1. Nombre quantique principal n :

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, Il s'agit d'un nombre entier non nul ($n \geq 1$). Il caractérise le niveau occupé par l'électron ou niveau. D'énergie. Il définit une couche électronique. Ce nombre détermine aussi la taille de l'orbitale, celle-ci augmente avec n

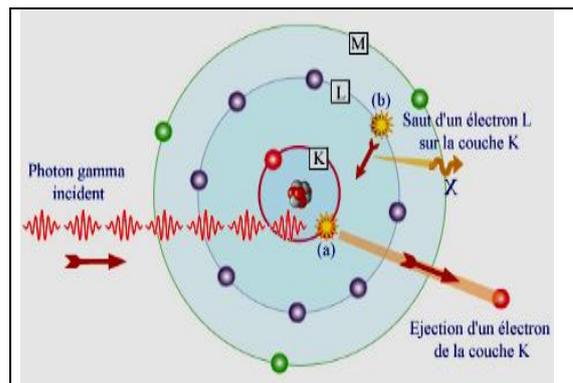


Fig.II.8 : Augmentation de la taille de l'orbitale avec n .

La couche électronique est parfois indiquée par une lettre en majuscule au lieu de la valeur numérique de n :

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7
Symbole de la couche	K	L	M	N	O	P	Q

II.5.1.2. Nombre quantique secondaire ou azimutal :

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le nombre quantique secondaire l . Ce dernier est un entier tel que : $0 \leq l \leq n-1$.

- $l = 0$: sous-couche de type s.
- $l = 1$: sous-couche de type p.
- $l = 2$: sous-couche de type d.
- $l = 3$: sous-couche de type f.

Exemple :

Soit la couche $n = 3$

On a : $l = 0$ ou $l = 1$ ou $l = 2$.

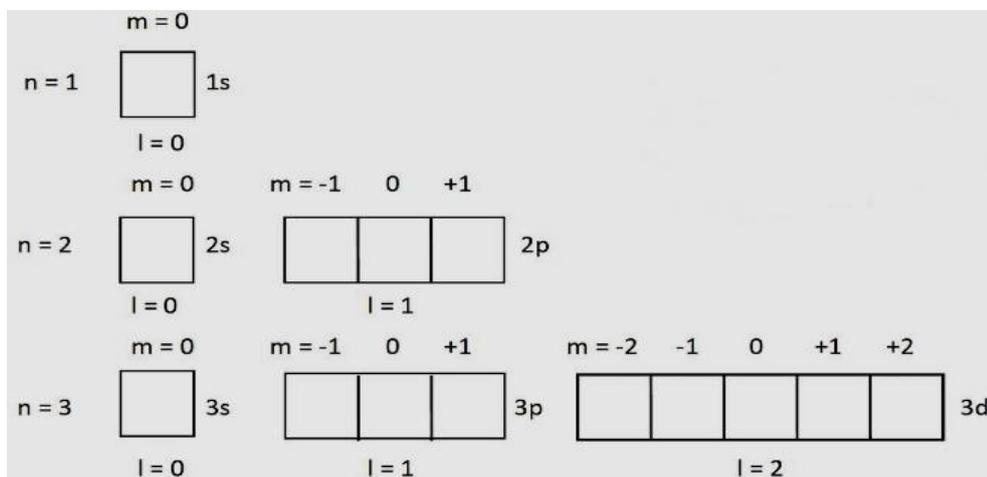
La couche $n = 3$ est donc constituée de trois sous-couches notées ($3s$), ($3p$) et ($3d$)

l

II.5.1.3. Nombre quantique magnétique m :

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron. Le nombre quantique magnétique m est un entier tel que : $-l \leq m \leq +l$.

On peut associer à chaque orbitale une case quantique, cette dernière est représentée par des carrés :



II.5.1.4. Nombre quantique de Spin ms ou s :

L'électron dispose d'un magnétisme propre à lui. Il est animé d'un mouvement de rotation sur lui-même. Ce mouvement est appelé le spin noté ms ou S . Il ne prend que deux valeurs : $+1/2$ et $-1/2$.

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise : une flèche vers le haut (\uparrow) pour $S = +1/2$ et l'électron est placé à gauche dans la case quantique; ou une flèche vers le bas (\downarrow) pour $S = -1/2$ et l'électron est placé à droite dans la case quantique :

II.6. Rayonnement électromagnétique et énergie

II.6.1. Onde électromagnétique :

Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par **James Clerk Maxwell**, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champs électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{B}) oscillants et perpendiculaires.

Donc la lumière a une nature ondulatoire, on parle d'onde lumineuse ou onde électromagnétique. Elle se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac.

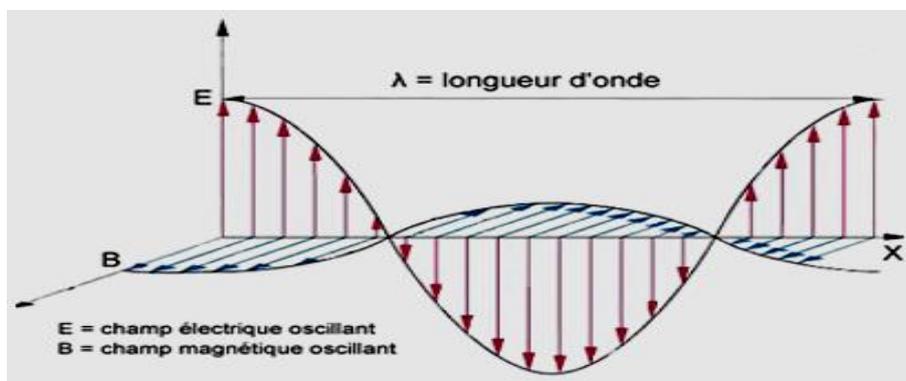


Fig.II.9 : Onde électromagnétique

Quatre paramètres en déterminent les propriétés d'une onde:

II.6.2. La longueur d'onde, λ (lambda) :

Représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm).

II.6.3. La fréquence ν (nu) :

correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point

repère; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1});

II.6.4. L'amplitude :

Représente l'intensité du rayonnement.

II.6.5..La période de l'onde (T) :

Est le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde λ , elle s'exprime en seconde (s).

II.6.6. La vitesse de propagation dans le vide (c) :

Une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit 3×10^8 m. s⁻¹.

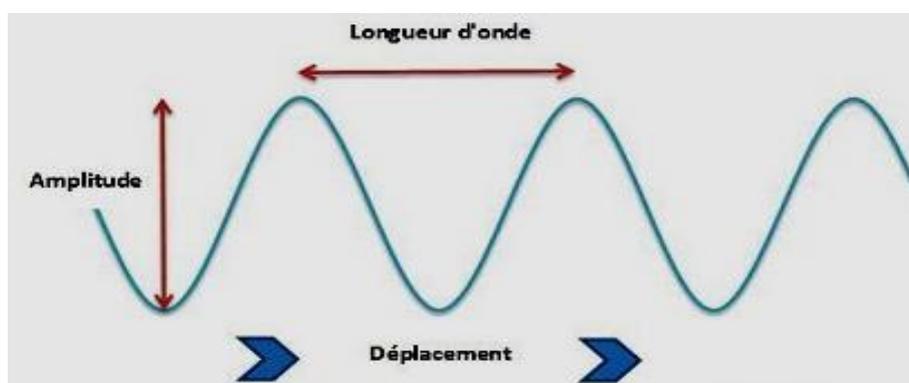


Fig.II.10 : Caractéristiques d'une onde électromagnétique

La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante :

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu} \dots\dots\dots(II.9)$$

II.6.7.Spectre des ondes électromagnétiques

Les rayonnements électromagnétiques occupent un champ très large, appelé spectre électromagnétique. Ce spectre va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio.

La portion dite du visible s'étend du violet ($4,0.10^{-7}$ m) au rouge ($7,0.10^{-7}$ m) et ne couvre qu'une très faible portion de tout le spectre.

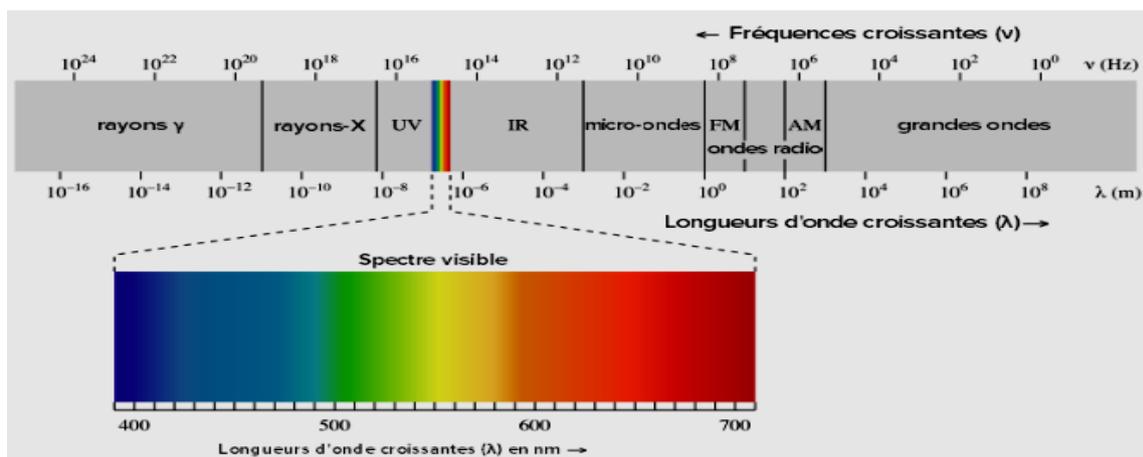


Fig.II.11 : Les spectres électromagnétiques

II.7. Différents types de rayonnement

On distingue trois types de rayonnement:

- Rayonnement électromagnétique ou photons; comme rayonnement gamma, rayonnement X et la lumière, ...etc.
- Particules chargées; comme les protons, particules alpha, ...etc.
- Particules non chargées; comme les neutrons, faisceaux d'atomes ou de molécules, ...etc.

Nous nous sommes intéressés par l'étude des 1^{ère} catégorie des rayonnements ionisant et non ionisant.

II.7.1. Rayonnement ionisant et non ionisant.

Un rayonnement particulaire ou électromagnétique est **ionisant** lorsqu'il est susceptible d'arracher des électrons de la matière.

Pour cela, il est nécessaire que l'énergie individuelle des particules ou des photons soit supérieure à l'énergie de liaison minimale des électrons du milieu considéré. Le tableau suivant résume la valeur minimale d'énergie à apporter pour arracher les électrons liés des principaux atomes constitutifs de la matière biologique.

<i>Élément</i>	<i>Energie de première ionisation (eV)</i>
Carbone	11,2
Hydrogène	13,6
Oxygène	13,4
Azote	14,2

Tableau. I.1 : La valeur minimale d'énergie à apporter pour arracher les électrons

Les rayonnements ionisants sont de 2 types avec les caractéristiques suivantes :

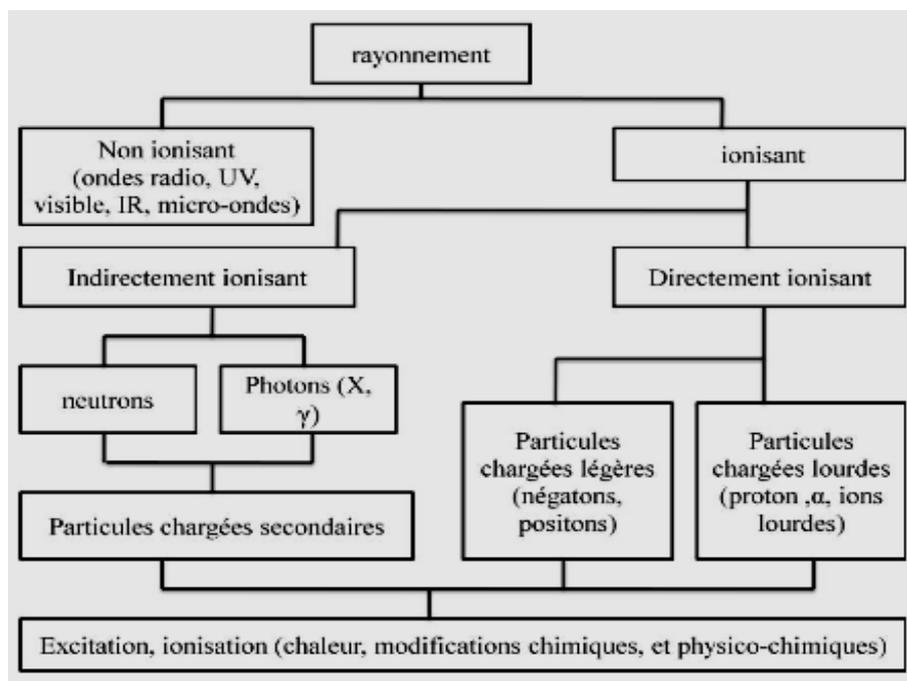


Fig.I.12 : les différents types de rayonnements

II.7.3. Radiations directement ionisantes :

Comme les électrons, particules α , positons, protons, deutons...

II.7.4. Radiations indirectement ionisantes :

Comme les neutrons, rayons X, rayons α .

II.8. Interaction des rayonnements avec la matière

Dans une interaction nous avons un rayonnement incident (particule ou photon) et une cible (la particule ou l'atome avec laquelle il y a interaction). On utilise souvent le mot « collision » ou « choc » au lieu du mot interaction malgré que dans certains cas il n'y a pas de collision dans le sens classique avec un contact effectif des deux particules; c'est le cas par exemple de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un électron ou le cas d'une particule alpha avec un noyau atomique où un contact effectif est remplacé par une répulsion de la force de Coulomb sauf si les alpha sont très énergétiques et vaincront cette force.

II.8.1. Interactions avec l'atome:

Pour un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de la dimension de l'atome (quelques angströms). Dans la majorité des cas l'interaction se fait avec les électrons atomiques, comme par exemple; l'effet photoélectrique ou l'effet de Compton. On peut avoir aussi la diffraction d'ondes électromagnétiques ou de

faisceaux d'électrons par un ensemble d'atomes ou cristaux.

II.8.2. Interactions avec le noyau atomique:

Pour un rayonnement de longueur d'onde de l'ordre de la dimension du noyau (quelques fermis), c'est le cas des réactions nucléaires.

II.8.3. Interactions avec les nucléons (constituants du noyau atomique; neutrons et protons):

Pour un rayonnement d'énergie élevée, c'est le cas des bombardements des particules dans les accélérateurs de particules de haute énergie.

D'une manière générale; chaque interaction a une certaine probabilité de se produire. Cette probabilité dépend de la nature et de l'énergie du rayonnement.

II.8.4. Les particules ou rayonnements particuliers :

Qui ont une masse au repos. L'énergie totale de ces particules est donnée par la relation d'Einstein :

$$E = m \times C^2 \dots\dots\dots(II.10)$$

Ou : m : est la masse et c la vitesse de la lumière (3.10^8 ms^{-1}).

I.9. Interaction des particules chargée avec la matière :

En général, les particules chargées perdent de leur énergie principalement par les Interactions électrostatiques avec les électrons de l'atome. Lorsque l'énergie transférée aux électrons dans un atome est suffisante pour faire monter le niveau d'énergie des électrons à un niveau supérieur, ce processus est appelé excitation.

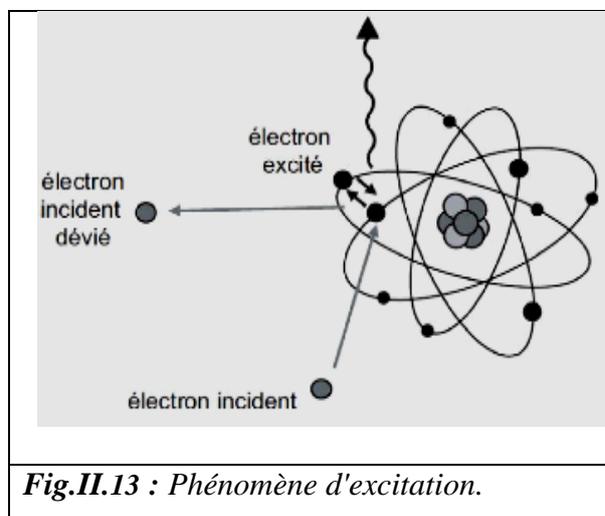


Fig.II.13 : Phénomène d'excitation.

Si l'énergie transférée est encore plus grande, alors l'électron est éjecté en dehors du système ce processus est nommé ionisation.

L'électron éjecté perdra son énergie cinétique et s'attachera à un autre atome, faisant ainsi de cet atome un ion négatif.

L'atome est chargé positivement et l'ion négatif forme une paire d'ions.

Quelques uns des électrons éjectés peuvent avoir une énergie suffisante pour produire une ionisation.

Pour nous humains les longueurs d'onde que nous sommes capables d'interpréter comme couleurs « visibles » sont celles de l'arc en ciel qui vont d'environ 400 nm (couleur violette) à environ 750 nm (couleur rouge) en passant par toutes les longueurs d'ondes intermédiaires telles que : 500 nm (couleur verte) ou bien 580 nm (couleur jaune). La lumière perçue est, pour les feux d'artifice, due à trois phénomènes chimiques et physiques : l'incandescence, l'émission atomique et l'émission moléculaire.

II.9.1. Interactions d'Absorption (ou capture)

Dans ce cas la particule incidente est complètement absorbée par la cible. Si la particule absorbée était un photon, la cible reçoit une énergie pure, ce qui cause soit une excitation de l'atome (un électron atomique passe à un état d'énergie plus élevé), soit son ionisation (l'atome perd un ou plusieurs de ses électrons), soit encore une excitation du noyau atomique même. Dans tous les cas, plus tard, l'atome se désexcite et émet des photons nouveaux. Le noyau peut se désintégrer et émettre de nouvelles particules. L'absorption des particules se fait exclusivement par le noyau atomique (exception faite à l'annihilation du positron avec l'électron pour créer une paire de photons de même énergie et de directions opposées).

II.9.2. Interactions de diffusion

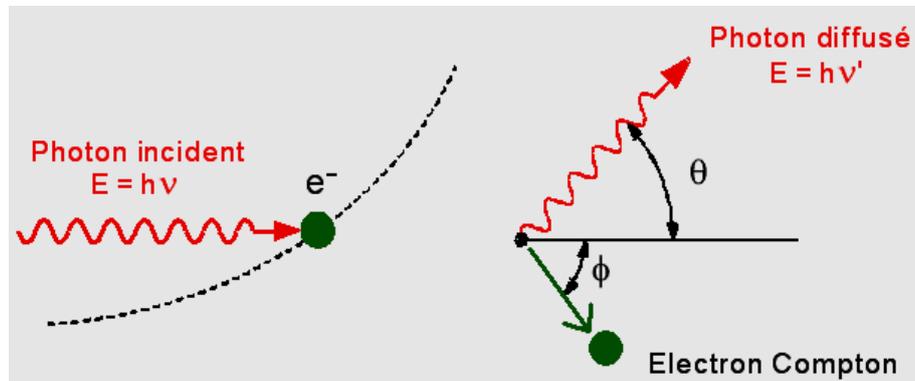
La particule incidente ou le photon incident entre en collision avec la particule cible, cette dernière se recule en prenant une partie de l'énergie du rayonnement qui se dévie dans une autre direction.

Dans une diffusion élastique, l'énergie cinétique du système est conservée et les deux particules se comportent comme si elles étaient dans un choc élastique classique.

Dans une diffusion inélastique, il n'y a pas de conservation d'énergie cinétique et une partie de cette énergie sert à exciter soit l'atome (les électrons atomiques), soit le noyau (les constituants du noyau). Dans ce dernier cas, le résultat pour la cible est similaire à celui de l'absorption d'un photon.

Certaines de ces réactions sont utiles pour l'étude de la structure des matériaux d'autres le sont pour la détection d'un rayonnement donné. La diffusion des particules alpha ou des neutrons est utilisé pour étudier la structure de la matière. La

même chose pour la diffusion de la lumière ou des électrons mais à une échelle plus grande. La diffusion cohérente(ou diffraction) du rayonnement X est utilisé en cristallographie tandis que la propriété de son absorption différentielle (ça dépend de milieu) est utilisée en radiographie.



Exercices corrigés

Exercice 01 :

Calculer en eV et en joules, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde Li^{2+} , sachant qu'à l'état fondamental, l'énergie du système noyau-électron de l'atome d'hydrogène est égale à -13,6 eV.

3. Quelle énergie doit absorber un ion Li^{2+} , pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.

4. Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde λ_{1-2} du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

On donne : $Li (Z=3)$; $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joules ; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Corrigé

$$1. Li^{2+} : Z = 3 \Rightarrow (E_n)_{Li^{2+}} = \frac{(E_1)_{Li^{2+}}}{n^2}$$

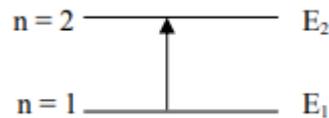
$$(E_1)_{Li^{2+}} = (E_1)_H \cdot Z_{Li}^2 = 13,6 \cdot (3)^2 = -122,4 eV$$

$$n=2 ; E_2 = -30,6 eV = -4,9 \cdot 10^{-18} J$$

$$n=3 ; E_3 = -13,6 eV = -2,18 \cdot 10^{-18} J$$

$$n=4 ; E_4 = -7,65\text{eV} = -1,22 \cdot 10^{-18}\text{J}$$

2. Imaginons la transition entre deux niveaux d'énergie $n=1$ et $n=2$ (absorption).



$$\text{Energie absorbée: } \Delta E_{1 \rightarrow 2} = E_2 - E_1 = -30,6 - (-122,4) = 91,8\text{eV}$$

4. Conservation de l'énergie :

$$h \cdot \nu_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\lambda_{1 \rightarrow 2}} \Rightarrow \lambda_{1 \rightarrow 2} = \frac{hc}{\Delta E_{1 \rightarrow 2}}$$

$$\lambda_{1 \rightarrow 2} = (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) / (9,81 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) = 1,35 \cdot 10^{-8}\text{m} = 135\text{Å}$$

(Rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet).

Exercice 02 :

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries de raies.

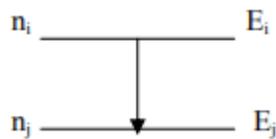
1. Donner pour chacune des trois premières séries, les longueurs d'onde de la première raie et de la raie limite. On établira d'abord la formule donnant $1/\lambda_{i \rightarrow j}$, où $\lambda_{i \rightarrow j}$ représente la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron passe du niveau n_i au niveau n_j . ($n_i > n_j$).

2. Dans quel domaine spectral (visible, ultra-violet, infrarouge,...) observe-t-on chacune de ces séries ?

Corrigé

1. L'énergie du niveau n , pour l'hydrogène ($Z = 1$) est : $(E_n)_H = -\frac{m \cdot e^4}{n^2 \cdot 8 \epsilon_0^2 \cdot h^2} = \frac{(E_1)_H}{n^2}$

Imaginons la transition entre deux niveaux i (n_i) et j (n_j) avec $i > j$ (émissions)



Le photon émis a une longueur d'onde $\lambda_{i \rightarrow j}$ telle que : $|E_j - E_i| = \frac{hc}{\lambda_{i \rightarrow j}}$

$$\frac{1}{\lambda_{i \rightarrow j}} = \frac{|(E_i)_H|}{hc} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

La formule est du même type que la formule empirique de Ritz.

En calculant l'expression $\frac{|(E_i)_H|}{hc}$, qui s'identifie à la constante de Rydberg, on trouve la

valeur expérimentale :

$$\frac{|(E_i)_H|}{h.c} = (13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) / (6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) = 1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Série Lyman : transition $\lambda_{i \rightarrow j}$ avec $j=1$ et $i \geq 2$

Série Balmer : transition $\lambda_{i \rightarrow j}$ avec $j=2$ et $i \geq 3$

Série Paschen : transition $\lambda_{i \rightarrow j}$ avec $j=3$ et $i \geq 4$

La première raie de chaque série est : $\lambda_{j+1 \rightarrow i}$ La dernière raie (raie

limite) de chaque série est : $\lambda_{\infty \rightarrow j}$ En appliquant la formule de Ritz,

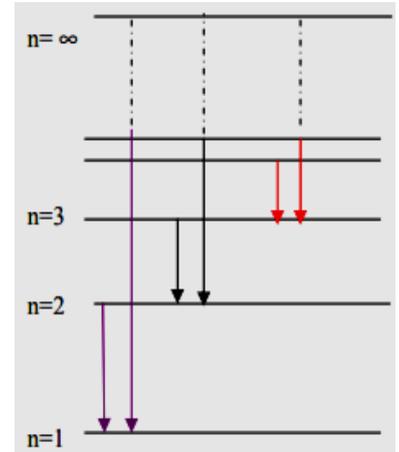
nous obtenons :

Série Lyman : $\lambda_{2 \rightarrow 1} = 1216 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 1} = 912 \text{ \AA}$

Domaine ultra-violet

Série Balmer : $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 6565 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 2} = 3647 \text{ \AA}$ Domaine visible

Série Paschen : $\lambda_{4 \rightarrow 3} = 18756 \text{ \AA} \dots \dots \dots \lambda_{\infty \rightarrow 3} = 8206 \text{ \AA}$ Domaine infra-rouge



Exercice 03 :

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau $n=5$.

1. Combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental.
2. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.

Corrigé

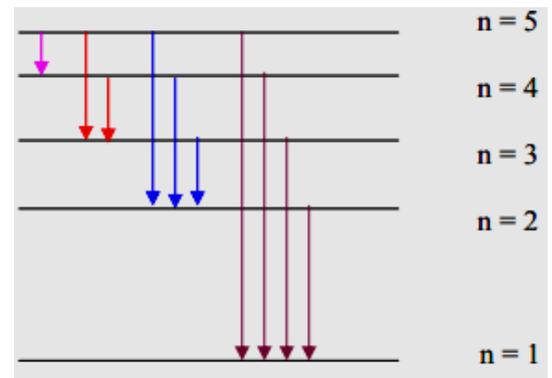
Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène du niveau excité ($n=5$) à l'état fondamental (émission).

Pour le calcul de la fréquence et de la longueur d'onde du photon émis, on peut utiliser indifféremment le modèle de Bohr ou la formule empirique de Ritz.

Modèle de Bohr : $E_n = \frac{(E_1)_H}{n^2}$

Formule de Ritz : $\frac{1}{\lambda_{i \rightarrow j}} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

$$|\Delta E_{ni \rightarrow nj}| = \left| \frac{(E_1)_H}{n_j^2} - \frac{(E_1)_H}{n_i^2} \right| = |(E_1)_H| \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$



$$\Delta E = h \cdot \nu \text{ et } \nu = c / \lambda \quad (E_1)_H = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

Raie - Transition	Energie (J)	Fréquence (10^{15} Hz)	Longueur d'onde (nm)	Domaine spectral	Série
5→4	$4,905 \cdot 10^{-20}$	0,074	4049	IR	Bracket
5→3	$1,55 \cdot 10^{-19}$	0,23	1281	IR	Paschen
5→2	$4,58 \cdot 10^{-19}$	0,69	433,8	Visible	Balmer
5→1	$2,09 \cdot 10^{-18}$	3,16	94,9	U.V	Lyman
4→3	$1,06 \cdot 10^{-19}$	0,16	1874	IR	Paschen
4→2	$4,09 \cdot 10^{-19}$	0,62	486	Visible	Balmer
4→1	$2,04 \cdot 10^{-18}$	3,09	97,2	U.V	Lyman
3→2	$3,02 \cdot 10^{-19}$	0,46	656	Visible	Balmer
3→1	$1,93 \cdot 10^{-18}$	2,93	102,5	U.V	Lyman
2→1	$1,63 \cdot 10^{-18}$	2,5	121,5	U.V	Lyman

Exercice 04 :

Le strontium peut être caractérisé par la coloration rouge vif qu'il donne à la flamme. Cette coloration est due à la présence dans son spectre, de deux raies visibles à 605 nm et 461 nm. L'une est jaune orangée et l'autre bleue. Attribuer la couleur correspondante à chacune de ces raies et calculer l'énergie et la fréquence des photons correspondants.

Le domaine du visible s'étale approximativement de 400 nm à 800 nm.

L'ordre des couleurs est celui bien connu de l'arc en ciel : VIBVJOR soit Violet - Indigo - Bleu - Vert - Jaune - Orange - Rouge. Le violet correspond aux hautes énergies, aux hautes fréquences et aux faibles longueurs d'onde. Inversement, le rouge correspond aux faibles énergies, aux faibles fréquences et aux grandes longueurs d'onde.

Il est donc facile d'attribuer sa couleur à chaque raie par simple comparaison.

Corrigé

Calcul de la fréquence (ν) et de l'énergie (ΔE) des photons

$$\nu = c / \lambda \text{ et } \Delta E = h \nu = h c / \lambda \quad \text{Raie 1 : } \lambda_1 = 605 \text{ nm}$$

$$\nu_1 = \frac{10^8}{605 \cdot 10^{-9}} = 4,94 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\Delta E_1 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 4,96 \cdot 10^{14} = 3,28 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Couleur jaune orangée (longueur d'onde élevée, fréquence et énergie faibles)

$$\text{Raie 2 : } \lambda_2 = 461 \text{ nm}$$

$$\nu_2 = \frac{10^8}{461 \cdot 10^{-9}} = 6,51 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\Delta E_2 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,51 \cdot 10^{14} = 4,31 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Couleur bleue (longueur d'onde faible, fréquence et énergie élevées)

Chapitre III :
Spectrométrie
UV-Visible

III.1. Introduction :

Les atomes se lient entre eux pour former des molécules. Leur spectre électronique est toujours présent, il puisse s'en trouver affecté par les électrons de l'atome voisin. Mais en plus de ce spectre électronique de ses atomes constituants, la molécule elle-même possède des degrés de liberté auxquels sont associées des énergies plus ou moins importantes.

De façon générale le calcul se fait de la même façon : on calcule l'hamiltonien du système (la molécule) non perturbé (interaction avec un champ électromagnétique) on en déduit les niveaux d'énergie possibles. La spectroscopie atomique (ou électronique). Il s'agit donc de refaire le même type de calcul que celui entrepris avec les atomes.

L'analyse chimique correspond à un domaine très vaste qui englobe un ensemble de techniques et de méthodes pour déterminer la nature et la composition, voir la structure d'échantillons variés. On la rencontre dans de nombreux secteurs qui vont des plus traditionnels comme ceux de la chimie ou la pharmacie, aux secteurs de la biochimie, de l'agroalimentaire, au diagnostic médical, de l'environnement ou de la sécurité (police scientifique...).

III.2. Introduction à la spectroscopie moléculaire

III.2.1. La Spectroscopie et la découverte des éléments :

L'ère moderne de la spectroscopie a commencé avec l'observation de spectre du soleil par Sir Isaac Newton en 1672. Dans l'expérience de Newton, les rayons du soleil entraient à travers une petite ouverture dans une chambre noire où ils traversent un prisme qui les dispersait selon les couleurs du spectre. La première description des caractéristiques spectrales au-delà des simples observations des couleurs a été attribuée en 1802 à Wollaston qui a remarqué des raies noires sur une image photographique du spectre solaire. Ces raies ainsi que plus de 500 autres, que l'on voit sur le spectre solaire, ont été décrites plus tard en détail par Fraunhofer.

Toutefois il restait à Gustave Kirchhoff et Robert Wilhelm Bunsen en 1859 et 1860 à expliquer l'origine des raies de Fraunhofer. Bunsen avait inventé son fameux brûleur quelques années plus tôt, ce qui lui a permis d'effectuer des observations spectrales de phénomènes d'émission et d'absorption dans une flamme quasi transparente. Kirchhoff a conclu que les raies D sont dues au Sodium présent dans l'atmosphère solaire et que les raies A et B sont dues au Potassium.

Les spectres d'émission de plusieurs éléments sont présentés sur la planche en couleur 16. La méthode a trouvé rapidement de nombreuses applications, comme la découverte de nouveaux éléments. On a découvert le Césium et le Rubidium en 1860 puis le thallium en 1861 et l'indium en 1864. L'ère de l'analyse spectroscopique avait vraiment commencé.

III.2.2. Définition :

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la manière dont celles-ci absorbent les radiations électromagnétiques.

En chimie organique, les types de spectroscopie auxquels on a le plus recours se classent en 4 catégories :

- Spectroscopie Ultra-violet et Visible.
- Spectroscopie Infra-Rouge.
- Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire.
- Spectrométrie de Masse.

$$E_{Total} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \dots \dots \dots (III.1)$$

- E_{elec} : Energie Electronique associée aux électrons de la molécule dans leurs niveaux d'Energie.
- E_{vib} : Energie associée aux déformations des longueurs de liaison et des angles de valence autour d'une position d'équilibre.
- E_{rot} : Energie associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Remarque : il est important de retenir que les différences d'énergie entre deux niveaux sont très différentes. "de même nature" d'énergie :

$$\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vib} \ll \Delta E_{elec} \dots \dots \dots (III.2)$$

III.2.2.1. Niveaux d'énergie électronique d'une molécule :

Une molécule possède des électrons pouvant occuper des niveaux d'énergie quantifiés ne pouvant prendre que certaines valeurs discrètes.

Une transition d'énergie électronique fait intervenir des radiations visibles ou ultraviolettes.

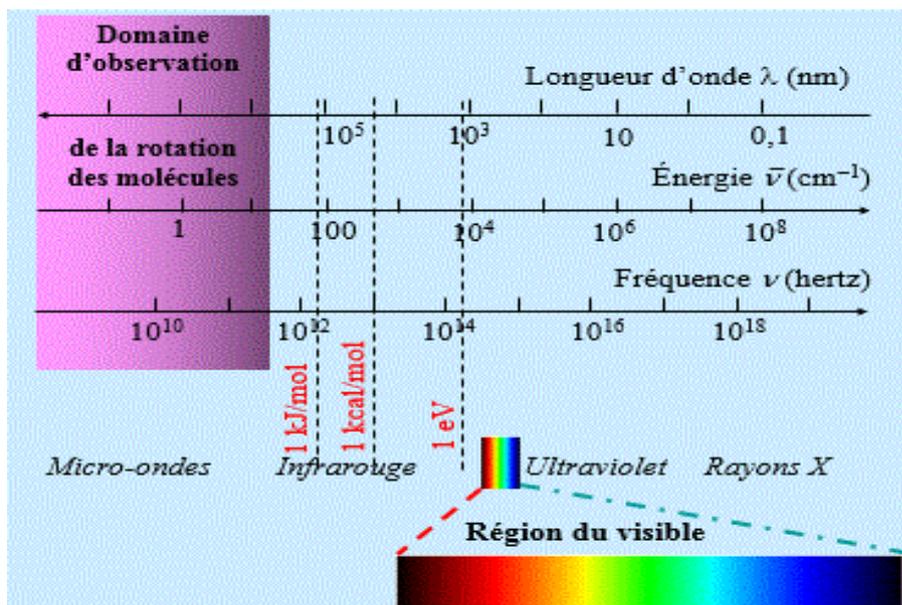


Fig.III.1 : Spectre électromagnétique.

III.2.2.2. Niveaux d'énergie vibratoire d'une molécule.

Les atomes d'une molécule peuvent vibrer les uns par rapport aux autres. Ces niveaux d'énergie vibratoire sont également quantifiés.

Une transition d'énergie vibratoire fait intervenir des radiations infrarouges.

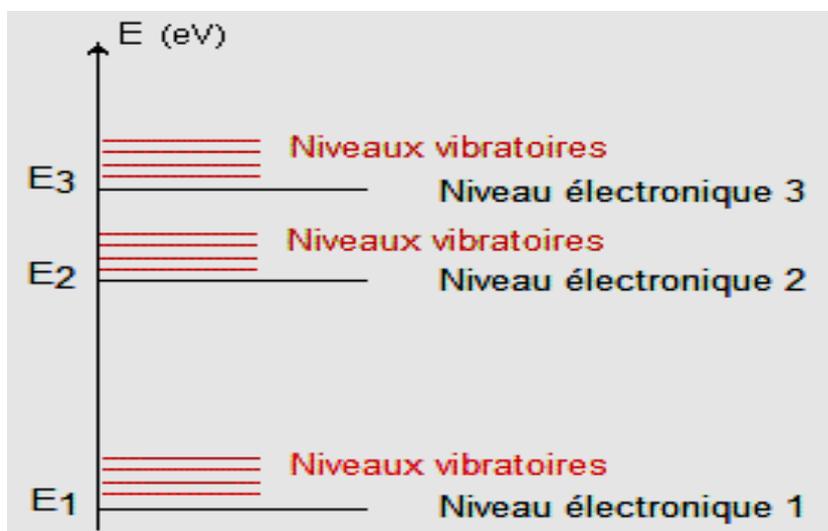


Fig.III.2 : Transitions électroniques et transition vibratoires.

III.2.3. Excitation moléculaire :

Les molécules absorbent les radiations électromagnétiques sous forme de paquets discrets d'énergie ou quanta.

L'absorption d'une radiation n'a lieu que si celle-ci correspond exactement à une différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie de la molécule.

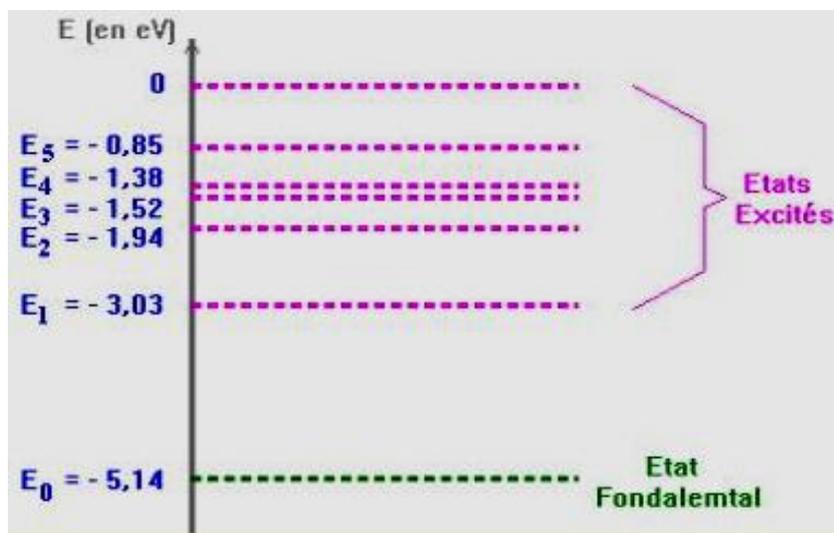


Fig.III.3 : Le diagramme de l'état fondamental et les états excités.

III.2.4. Quantification de l'énergie (modèle semi-atomique)

Le modèle actuel de l'atome est un modèle nucléaire comme celui de Rutherford : la masse se concentre dans un petit noyau central. Le noyau atomique a un diamètre 10^4 fois plus petit que celui de l'atome. Par contre, on ne parle plus de trajectoire électronique au sens de la mécanique classique mais d'un « nuage électronique ». Cependant, il est intéressant de voir comment le modèle atomique a évolué au cours du temps en fonction de l'avancement des recherches.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible, n'est qu'une fréquence ν petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques (*Figure III.1*). Il représente la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible.

III.2.5. Niveaux d'énergie moléculaires

La *Figure III.3* donne l'ordre de grandeur de l'énergie des premiers niveaux moléculaires excités au-dessus du niveau fondamental qui représenterait l'état énergétique des molécules à 0K.

- Le premier niveau rotationnel se situe vers $0,03 \text{ kJ/mol}$,
- Le premier niveau vibrationnel vers 30 kJ/mol .
- Le premier niveau électronique vers 300 kJ/mol .

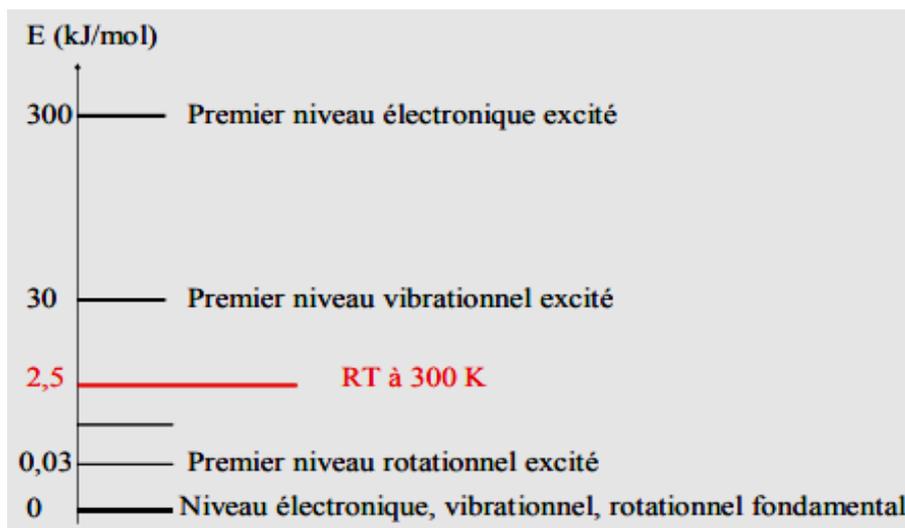


Fig.III.4 : Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires

A la température ambiante, «l'agitation thermique », RT vaut environ $2,5 \text{ kJ/mol}$.

La population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la relation de Boltzmann.

En général donc, à cette température :

- Seul le niveau électronique fondamental est pratiquement peuplé.
- Le plus bas niveau vibrationnel est peuplé par plus de 90 % des molécules.
- Quelques % se plaçant sur le premier niveau excité.
- Enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplés.

III.3. Le spectre électromagnétique :

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie. Les régions du spectre électromagnétique dans l'ordre croissant de la longueur d'onde et de l'énergie décroissante sont les rayons cosmiques, les rayons généraux, *les rayons X*, *les ultraviolets*, *les visibles (Uv-VIS)*, *les infrarouges (IR)*, *les micro-ondes* et *la radio*. Le rapport de l'énergie à la fréquence nous permet de comprendre que l'énergie des photons augmente avec la fréquence et diminue avec la longueur d'onde. Par conséquent, les effets de différents types de rayonnement sur la matière sont expliqués en termes d'énergie de leurs photons. Le rayonnement Uv-VIS a un effet sur les électrons de liaison. Les énergies sont de l'ordre de 1 à 25 eV.

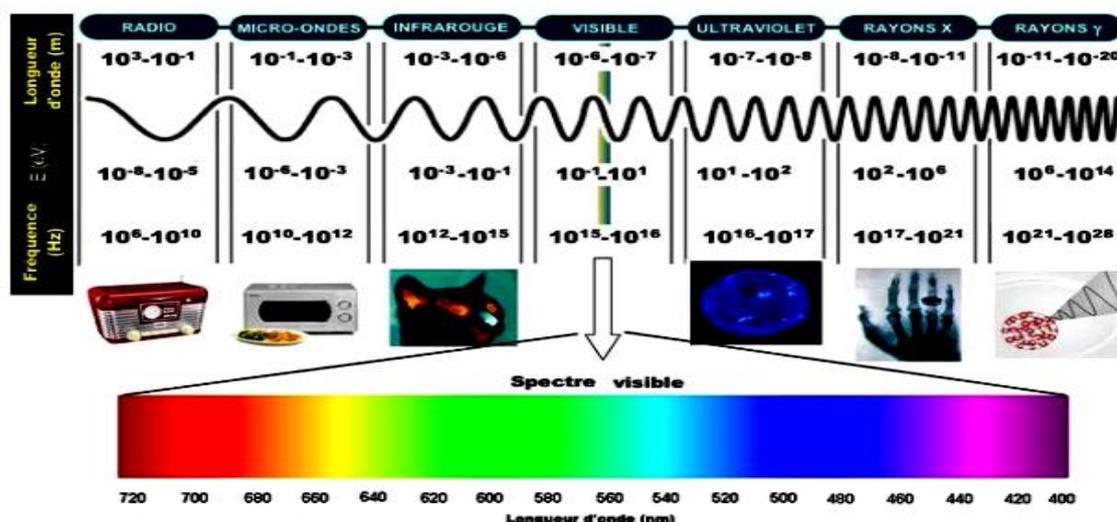


Fig.III.5 : Les différents domaines du spectre électromagnétique.

La zone du spectre électromagnétique Uv-Vis est divisée à son tour en :

- La région Uv lointain. Pour les longueurs d'onde comprises entre 10-200 nm.
- La région Uv proche. Pour les longueurs d'onde comprises entre 200-400 nm.
- La région du Vis. Pour les longueurs d'onde comprises entre 400 à 780 nm.

III.3.1. L'ultraviolet lointain :

Pour les longueurs d'onde comprise entre 10 - 200 nm (énergie : 1200 à 600 kJ^{-1} . mol^{-1}). Dans cette région, l'oxygène O_2 et le CO_2 de l'aire absorbent les radiations ; il en est de même le verre et le quartz. Les mesures nécessitent des appareils spéciaux : il faut opérer en atmosphère d'azote : ce type de spectroscopie n'est pas utilisable de manière courante.

III.3.2.L'ultraviolet proche :

Pour les longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm (énergie : 600 à 300 Kj.mol^{-1}). A ces longueurs d'onde le verre absorbe, mais l'air et le quartz sont transparents.

III.3.3.Le visible :

Pour les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm, à ces longueurs d'onde le verre n'absorbe plus et cette zone sensiblement aux radiations détectées par l'œil humain.

III.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm.

II.4.1. Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Ainsi pour la différence d'énergie :

$$\Delta E = E_2 - E_1 \dots\dots\dots(III.2)$$

Il correspond une longueur d'onde λ donné par la relation :

$$\Delta E = \frac{h.c}{\lambda} \dots\dots\dots(III.3)$$

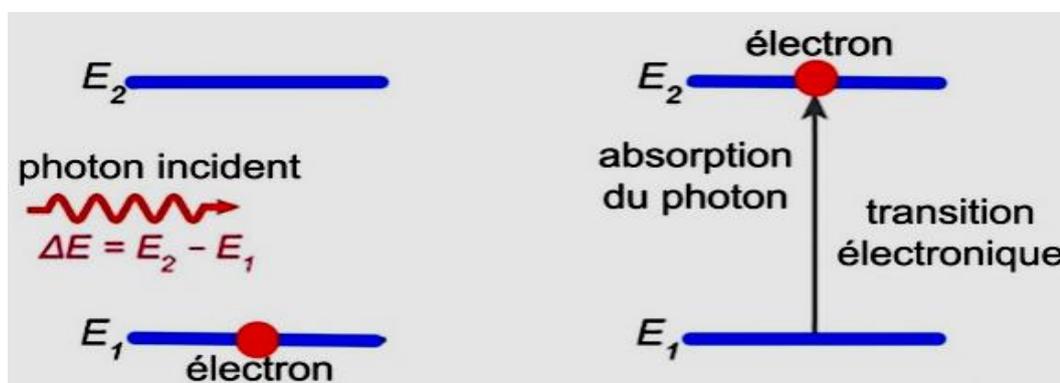
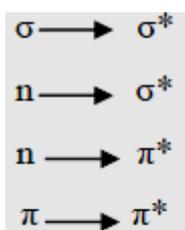


Fig.III.6 : Passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante

III.4.2. Transitions électroniques :

Les transitions électroniques sont permises si $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$, c'est-à-dire qu'il y a transition entre orbitales de même spin et de symétrie différente. Les transitions permises sont :



Les électrons qui participent à la formation d'une liaison entre atomes sont les électrons σ et π . Et les électrons des doublets non liants sont les électrons n .

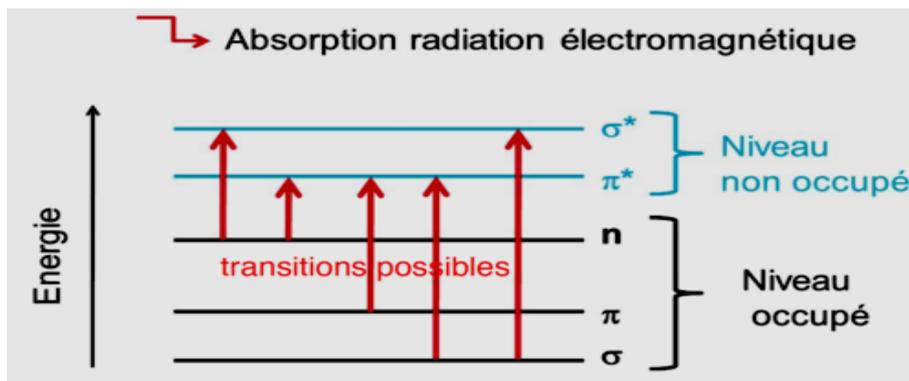


Fig.III.7 : Transitions électroniques permises

III.4.2.1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans l'UV lointain, car le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire σ vers une orbitale moléculaire σ^* nécessite beaucoup d'énergie.

Exemple :

L'hexane C_6H_{14} , $\lambda_{max} = 135 \text{ nm}$, transition de forte intensité.

Les hydrocarbures saturés ne présentent que des liaisons de ce type, ils sont transparents dans le proche UV.

I.4.2.2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$:

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes porteurs de doublets libres (O, N, S) présentent ce type de transitions. Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Elles correspondent à des longueurs d'onde entre 150 et 250 nm. Le coefficient d'absorption varie de 100 à $5000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Cette transition se situe vers 180 nm pour les alcools, 190 nm pour les éthers et 220 nm pour les amines.

Exemple :

Éthylamine $\lambda_{max} = 210 \text{ nm}$, éther $\lambda_{max} = 190 \text{ nm}$.

II.4.2.3. Transition $n \rightarrow \pi^*$:

Ce sont des transitions peu intenses, rencontrées dans le cas de molécules comportant un atome avec un doublet non liant appartenant à un système insaturé.

Le coefficient d'absorption est compris entre 10 et 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Exemple :

Fonction carbonyle, λ se situe entre 270 et 295 nm.

Ethanal $\lambda_{max} = 293$ nm.

III.4.2.4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

On la rencontre pour les composés qui possèdent des doubles liaisons. Il y a passage d'un électron d'une OM π vers une OM π^* , ces transitions sont fortes avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à 10000 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Exemple :

Éthylène $\lambda_{max} = 165$ nm.

1

II.4.2.5. Transition $d \rightarrow d^*$:

Dans les complexes des métaux de transition, il y a levée de dégénérescence des orbitales d sous l'effet du champ cristallin. Ces complexes sont colorés et l'absorption dans le visible est souvent due à une transition d-d où on a passage d'un électron d'une orbitale d occupée vers une orbitale d vacante de plus haute énergie.

Les coefficients d'absorption sont en général très faibles de 1 à 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

III.5. Groupements influençant les transitions électroniques

III.5.1. Groupements chromophores :

Les groupements chromophores sont les groupements fonctionnels des composés organiques (cétones, alcènes, amines...etc.) responsables de l'absorption en UV-Visible.

Exemple :

C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N...

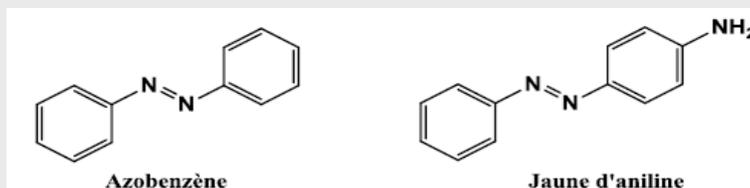
III.5.2. Groupement auxochrome :

Groupement saturé lié à un chromophore → modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption.

Exemple :

OH, NH₂, Cl.

Azobenzène



II.5.1. Substituants à effet mésomère (auxochromes) :

OH, -OR, -X, -NH₂, ... portés par un chromophore C=C ou C=O :

Effets bathochrome et hyperchrome

III.6.Facteurs influençant les transitions électroniques :

- Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome.
- Le déplacement des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes est appelé effet hypsochrome.
- L'augmentation de l'intensité d'absorption est appelé effet hyperchrome.
- La diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

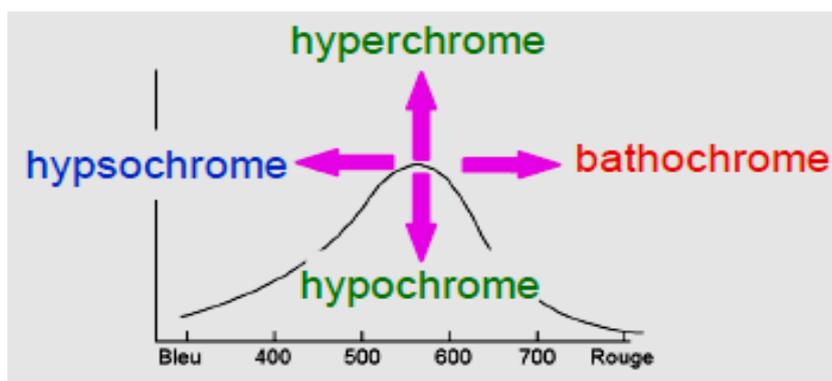


Fig.III.7 : Variations de l'absorbance

III.6.1.Effet de la substitution

L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas de la présence des groupements alkyles sur les doubles liaisons.

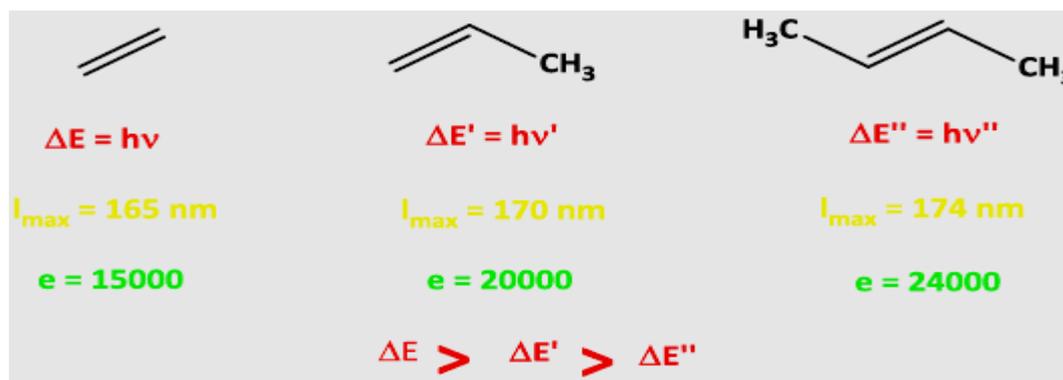


Fig.III.8 : Effet de la substitution sur l'absorbance

III.6.2.Effet de la conjugaison

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons traduit la facilité de ces électrons à se déplacer le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie.

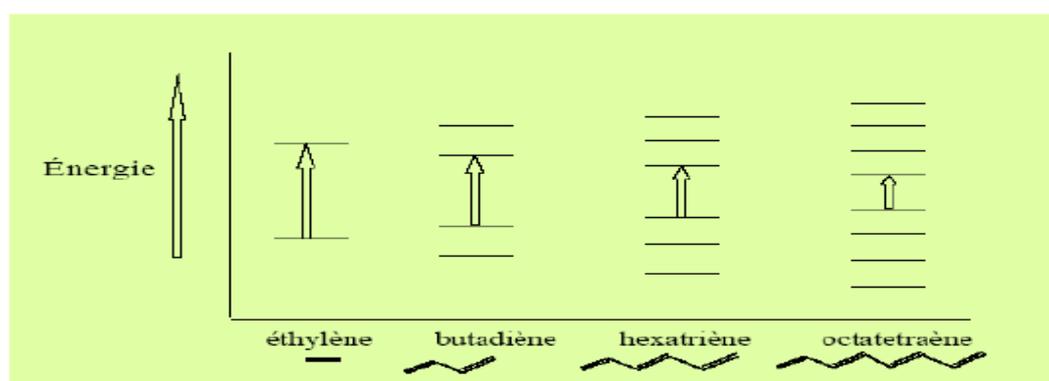
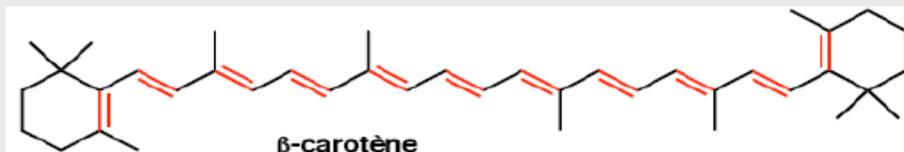


Fig.III.9 : Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

Nom	Formule Structurale	λ_{\max} (nm)	Energie (Kj.mol ⁻¹)
Ethène	CH ₂ =CH ₂	165	723
Buta-1,3-diène	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	217	551
(3E)-hexa-1, 3,5-tiène	CH ₂ =CH-CH=CH-CH=CH ₂	268	447
(3E,5E)-octa-1,3,5,7-tétraène	CH ₂ =CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH ₂	290	384

Exemple :

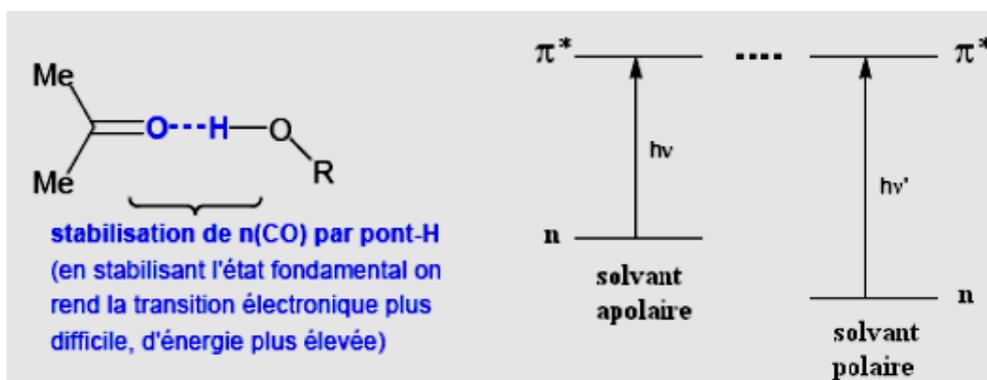
Couleur orangée du β -carotène provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées : $\lambda_{\max} = 497$ et 466 nm (chloroforme).



III.7.3. Effet du solvant :

III.7.3.1. Groupement de la transition $\pi \rightarrow n$:

Cas carbonyle des cétones



III.7.3.2. Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Par augmentation de la polarité du solvant

Transition: $\pi^* \rightarrow n$ effet hypsochrome.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: effet bathochrome.

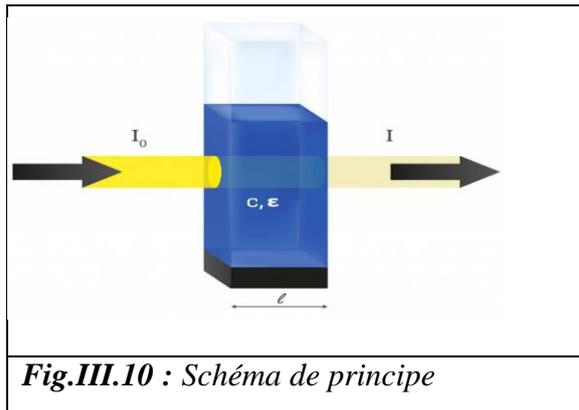
En résumé :

Le déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants permet reconnaître la nature électronique des transitions observées.

1. Le spectre UV-Visible ne permet pas l'identification d'un produit.
2. Le spectre UV-Visible permet l'identification du groupement chromophore qu'il contient.

III.7. Loi d'absorption de la lumière : Loi de BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution (échantillon) de concentration $[c]$ dans une cuve de largeur l .



A : est l'absorbance de l'échantillon.
 ϵ : est le coefficient d'extinction molaire.
 l : la largeur de la cuve.
 c : est la concentration

Fig.III.10 : Schéma de principe

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

III.7.1. Relations entre I_0 et I

Intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-k.l.c} \dots\dots\dots(III.3)$$

- I_0 : Intensité de la lumière incidente
- I : Intensité transmise
- l : Epaisseur de la cuve (cm)
- c : Concentration des espèces absorbantes
- k : Constante caractéristique de l'échantillon

$$I = I_0 e^{-k.l.c} \Rightarrow \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{2,3} = k.c.l = \epsilon.l.c \dots\dots\dots(III.4)$$

- A : absorbance : $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ (**absorbance ou densité optique**)
- $I_0/I = T$: **Transmission.**
- % T : **Transmittance.**
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire (**Caractéristique de la substance à une λ donnée**).
- ϵ : Valeurs expérimentales varient de 0 à $10^6 \text{ L. mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$.

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A = - \log T = \epsilon.l.c \dots\dots\dots(III.5)$$

en Si C est la molarité, ϵ . $\text{L.mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$.

III.7.2. Validité de la loi de Beer-Lambert :

S'applique pour des radiations monochromatiques s'applique pour des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

III.7.3. Allure du spectre d'absorption UV-visible :

Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm) • Bande caractérisée par position λ_{max} , son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} .

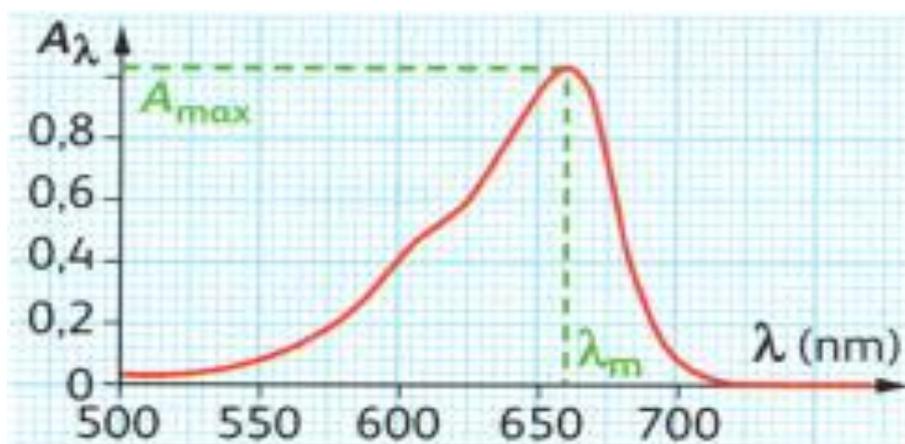


Fig.III.11 : – Allure du spectre d'absorption UV-visible

III.7.4. Additivité de l'absorbance :

A une longueur d'onde λ , l'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes est la somme des absorbances des espèces.

$$A = \sum_{i=0}^n A_i(\epsilon_i \cdot l \cdot c_i) \dots \dots \dots (III.4)$$

III.7.4. Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage :

A partir de la loi de **Beer Lambert**, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance. Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λ_{max} .
- On prépare une série de solution à différentes concentrations c_i , et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λ_{max} .
- On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(c_i)$.

- On mesure l'absorbance A de notre solution de concentration inconnue à λ_{max} .
A partir de la courbe on peut lire la concentration c de notre solution d'absorbance A .

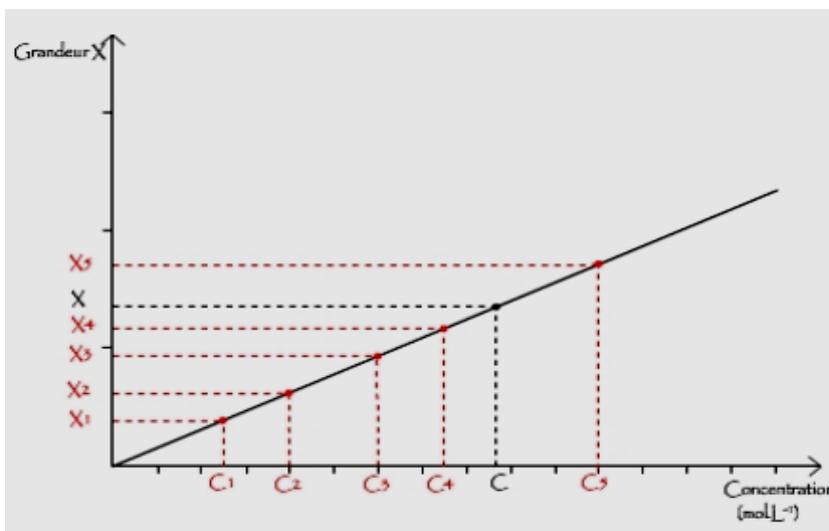


Fig.III.12 : Courbe d'étalonnage.

III.8. Appareillage

Il existe trois types d'appareils :

III.8.1. Les spectromètres à monofaisceau :

Dont le schéma représentatif est donné dans *la figure III.12*.

L'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances:

- L'absorbance de la cellule qui peut être en quartz, en verre ou en polymère.
- L'absorbance du solvant.
- L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

Dans ce cas il est important de faire le blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.

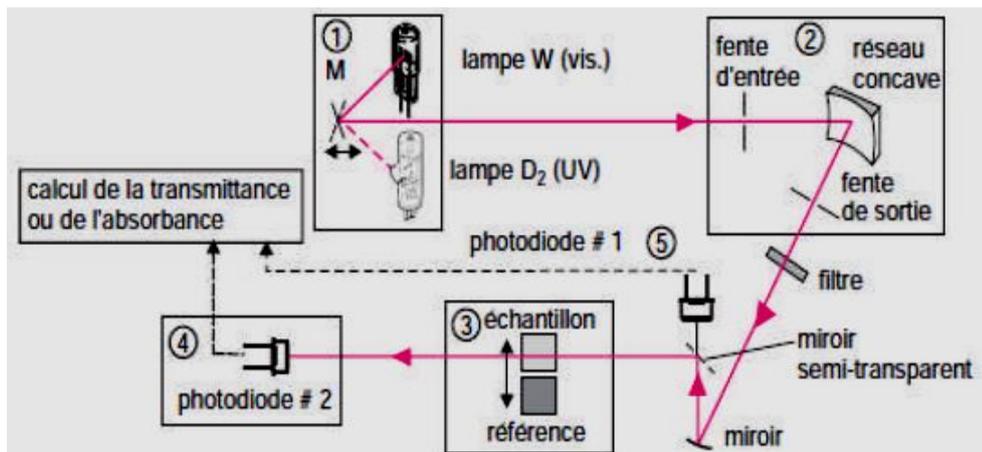


Fig.I.12 : Schéma d'un spectrophotomètre monofaisceau à monochromateur

III.8.1. Les spectromètres à double faisceau :

Dont lesquels un faisceau traverse le compartiment échantillon et un autre le compartiment référence. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de faire le blanc car la soustraction est faite automatiquement par le logiciel de calcul.

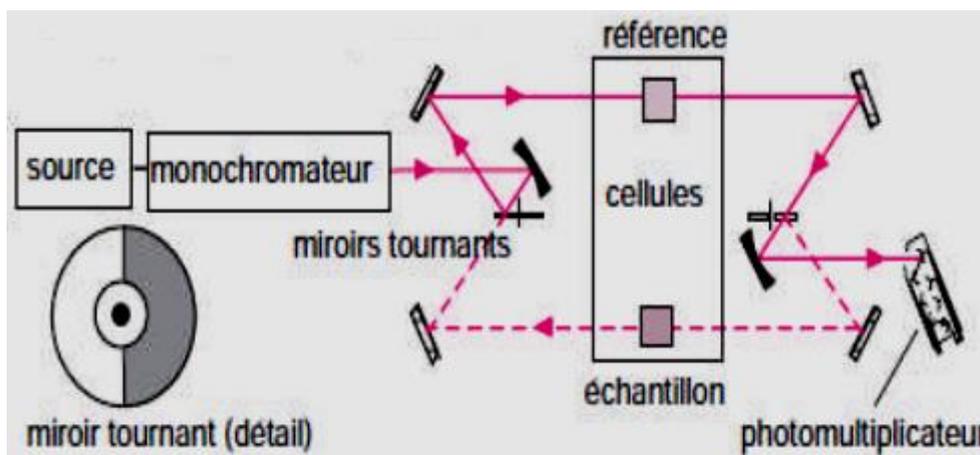


Fig.I.13 : Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau

III.8.3. Spectrophotomètre de type multicanaux (à barrette de diode) :

Ce type d'appareil est apparenté aux spectrographes dans la mesure où il permet l'observation instantanée de toute l'étendue du spectre par emploi d'un détecteur composé d'un alignement de photodiodes miniaturisées, dont le nombre peut atteindre 2 000 (*figure III.14*). Un tel détecteur réalise une exploration séquentielle très rapide, considérée comme quasi simultanée, de toute une gamme spectrale en 1/10^e de seconde, en consultant les signaux envoyés par les diodes dont chacune est

dévolue à un petit intervalle de longueur d'onde. Le pouvoir de résolution de ces appareils sans monochromateur (donc plus lumineux) est limité par la taille des diodes.

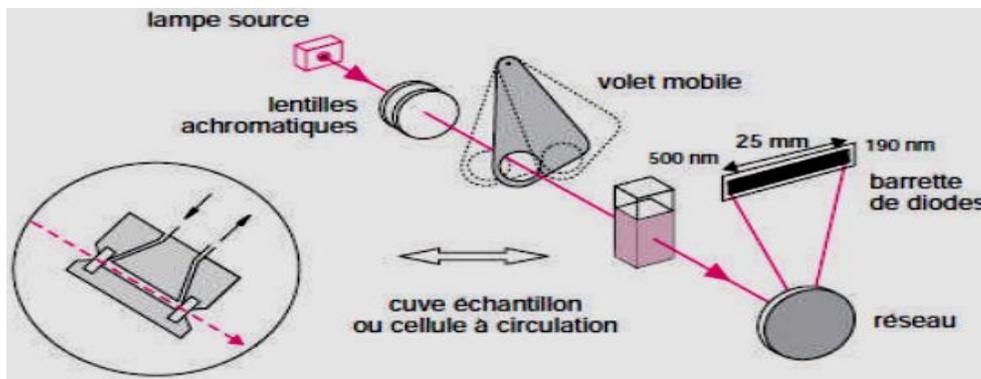


Fig.III.15 : Schéma optique d'un spectrophotomètre simple faisceau illustrant le mode simultané (spectromètre à barrette de diodes)

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage. Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour lesquelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines. Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations.

III.9. Application de la spectrométrie UV-Visible :

III.9.1. Analyse qualitative

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement.

III.9.2. Analyse quantitative

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative.

On applique la loi de **Beer Lambert** : $A = \epsilon \cdot C \cdot l$.

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Le spectre UV de l'acétone présente deux bandes d'absorption à : $\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$ avec $\varepsilon_{max} = 15$ et $\lambda_{max} = 190 \text{ nm}$ avec $\varepsilon_{max} = 100$.

Identifiez la transition électronique de chacune des deux bandes.

Quelle est la plus intense ?

Corrigés

- 1)- $\lambda = 280 \text{ nm}$: $n \rightarrow \pi^*$
 $\lambda = 190 \text{ nm}$: $\pi \rightarrow \pi^*$
- 2)- La transition la plus intense est $\pi \rightarrow \pi^*$

Exercice 02

1)- Calculez le ε_{max} d'un composé dont l'absorption maximale (A) est de 1,2.

La longueur de la cellule l est 1cm, la concentration est 1,9 mg par 25 ml de solution et la masse moléculaire du composé est de 100 g/mol.

2)- Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration 10^{-4} M, placée dans une cuve de 2 cm, avec $I_0 = 85,4$ et $I = 20,3$.

Corrigés

- 1)- On applique la loi de **Beer Lambert**, $\varepsilon = 1578,94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 2)- $\varepsilon = 3119,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Exercice 03 :

On veut déterminer la concentration de deux sels A ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) et B ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) dans un échantillon inconnu en solution aqueuse.

On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris séparément en solution aqueuse, ainsi que la solution échantillon à analyser. Le trajet optique des cuves utilisées est de 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

- Composé A ($c = 0,15\text{M}$) ; $A = 0,714/A = 0,0097$
- Composé B ($c = 0,06\text{M}$) ; $A = 0,298/A = 0,757$
- Solution échantillon $A = 0,4/A = 0,577$.

1)- Calculer les 4 coefficients d'absorption molaires $\epsilon_A(510)$, $\epsilon_A(575)$, $\epsilon_B(510)$, $\epsilon_B(575)$.

2)- Calculer les concentrations molaires ($\text{mol}\times\text{L}^{-1}$) des deux sels A et de B dans la solution échantillon.

Corrigés

1)- On applique la loi de **Beer Lambert** :

Sel A 510 nm /575 nm ϵ ($\text{mol}^{-1}\times\text{l}\times\text{cm}^{-1}$) 4,76/0,064

Sel B 510 nm/575 nm ϵ ($\text{mol}^{-1}\times\text{l}\times\text{cm}^{-1}$) 4,96/12,61

2)- On appliqué la loi d'additivité des absorbances :

$c_A = 1,2.10^{-1}\text{M}$.

$c_B = 2.10^{-2}\text{M}$.

Exercice 04 :

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($c = 1,28.10^{-4}\text{M}$) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique. 1) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde.

2) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la

Corrigés

1) $\epsilon = 2351,7 \text{ mol}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-1}$.

2) $A = 0,601$ et $T = 0,25$.

Chapitre IV :
Spectrométrie
Infra Rouge (IR)

IV. 1. Introduction :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par « Frédéric wilhelm herschel ». Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'ondes dans le rouge sont situés entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μM à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en trois catégories :

- Le proche infrarouge (0,8 \rightarrow 2,5 μm).
- Le moyen infrarouge (2,5 \rightarrow 25 μm).
- Le lointain infrarouge (25 \rightarrow 100 μm)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent dans les molécules. Or, dans les groupements fonctionnels, on retrouvent les mêmes liaisons, quelque soient les molécules.

Le domaine de l'infra rouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules.

Par conséquent, les groupements fonctionnels donnent lieu à des absorptions infrarouges qui sont caractéristiques.

IV. 2. Généralité :

L'infrarouge met à profit la plage des radiations entre 0,8-50 μm , Pour identifier / doser des composés par procédés basés sur l'absorption / réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en 3 parties : Proche IR, Moyen IR, Lointin IR.

Cette zone spectrale est divisée en :

- IR –Proche : 0,8-2,5 μ 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen : 2,5-25 μ 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain : 25-1000 μ 400-10 cm^{-1}

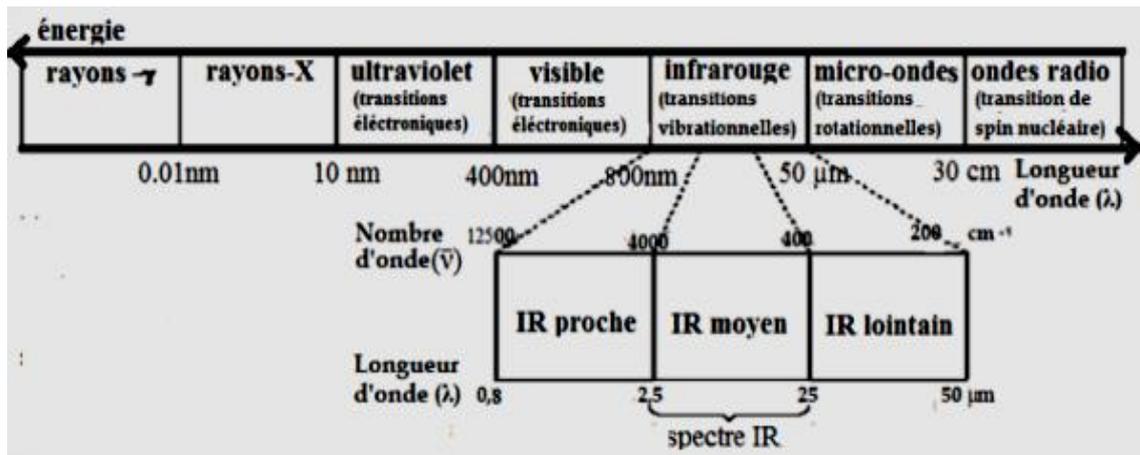


Fig.IV.1 : Les 03 bandes spectrales de l'infrarouge

IV.3. Aspect théorique

IV.3.1. Vibrations dans les molécules diatomiques :

Considérons une molécule diatomique AB et notons r la distance internucléaire. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe suivante (*fig. IV.1*), dite courbe de Morse, dont le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre r_0 . Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules. Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique deux masses reliées par un ressort :

Molécule diatomique (A-B) est représentée par un modèle constitué de 2 masses m_A et m_B reliées par un ressort de constante de force k , de longueur r et se tend et se détend à une certaine fréquence ν .

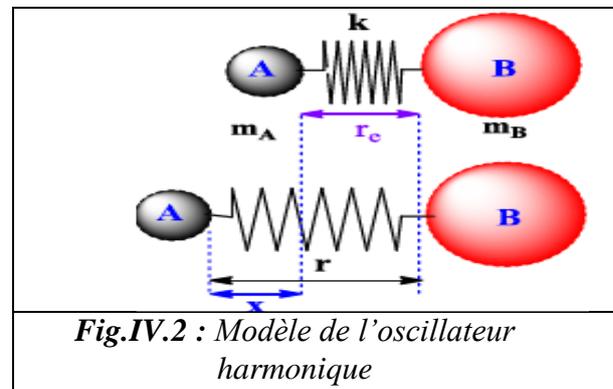


Fig.IV.2 : Modèle de l'oscillateur harmonique

IV.3.1.1. Loi de HOOK

$$F_{ressort} = \pm k.(r - r_e) = \pm k.x \dots \dots \dots (IV.1)$$

Equation de l'oscillateur harmonique :

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}.x = 0 \dots \dots \dots (IV.2)$$

$$F = m.\gamma = m.\frac{d^2x}{dt^2} \dots \dots \dots (IV.3)$$

$$k.x = -m.\frac{d^2x}{dt^2} \dots \dots \dots (IV.4)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \dots\dots\dots (IV.5)$$

C'est l'équation différentielle du mouvement en cos(t), en posant $x = A \cdot \cos(2\pi t)$

Donc :

$$-\frac{k}{m}x = \frac{d^2x}{dt^2} \Rightarrow -\frac{k}{m}A \cdot \cos(2\pi t) \Rightarrow \frac{k}{m} = 4\pi^2 \cdot \nu^2$$

D'où :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \dots\dots\dots (IV.6)$$

Avec de masse m_A et m_B , le calcul fait apparaître la masse réduite μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{m_A + m_B}{m_A \times m_B} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Exemple :

Atomes C et C : $\mu = 12 \times 12 / (12 + 12) = 6$.

Atomes C et H : $\mu' = 12 \times 1 / (12 + 1) = 0,923$.

Soit :

$$2\pi \cdot \nu = \sqrt{\frac{k \cdot (m_A + m_B)}{m_A \times m_B}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots (IV.8)$$

Le nombre d'onde :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots (IV.9)$$

Longueur d'onde

- ν : La fréquence
- c : célérité de la lumière
- $\bar{\nu}$: en cm^{-1}
- $\bar{\nu}$ est appelé fréquence de vibration d'élongation ou de Vibration de valence (stretching).
- La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison (dépend de k).

Exemple :

Liaisons	C—H	C—C	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en (cm^{-1})	3030	1100	1000	750	600	450

En spectrométrie IR, une longueur d'onde d'absorption caractérise une fonction (alcool, carbonyle, ester.....).

Une liaison possédant un moment dipolaire nul ne donnera aucun signal en IR.

Exemple :

O₂ n'est pas active en IR.

L'éthylène C₂H₄ donne des signaux en IR dus aux liaisons C-H.

La liaison C=C est inactive, son moment dipolaire est nul.

IV.4. Les vibrations dans l'infrarouge :

Les liaisons des molécules vibrent de plusieurs manières : elles possèdent divers modes de **vibration**. Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction.

Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une variété d'élongation et de déformations.

Par exemple, dans le cas de l'environnement tétraédrique de l'atome de carbone, on distingue deux types de vibration :

IV.4.1. Vibration d'élongation (Stretching) :

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique.

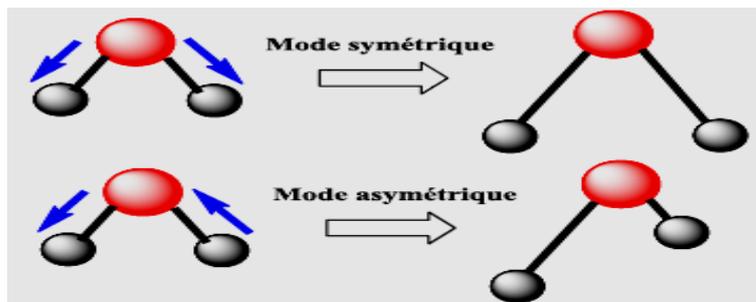
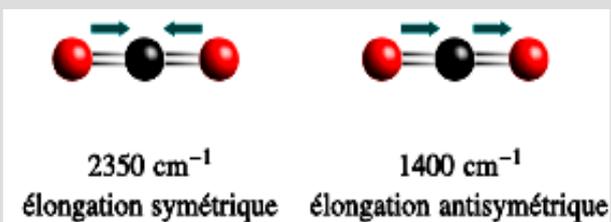


Fig.IV.3 : vibration d'élongation : symétrique et asymétrique.

Exemple :

Cas de la molécule CO₂



IV.4.2. Vibration de déformation (bending)

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles : dans le plan et hors du plan.

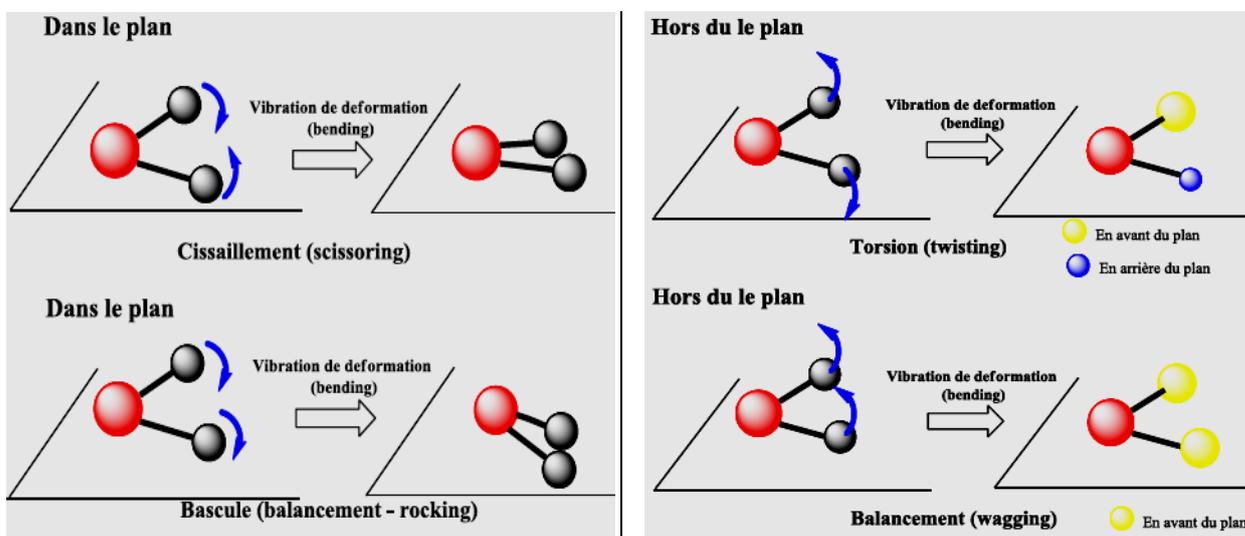


Fig.IV.4 : quatre modes de vibration possibles pour des vibrations de déformation

Remarque :

Les vibrations d'élongation se produisent à des nombres d'onde élevés.

Les vibrations de déformation sont observées vers les faibles nombre d'onde.

IV.4.3. Nombre de liaison k:

Est sensiblement proportionnel aux nombres de liaisons (force de liaison) Les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples auront une constante de force plus élevée. La vibration des liaisons triple s'effectue à un nombre d'onde plus élevé :

Ex: liaisons multiples		
liaisons	k	ν
$\text{C}\equiv\text{C}$	$15 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$	2250cm^{-1}
$\text{C}=\text{C}$	$10 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$	1700cm^{-1}
$\text{C}-\text{C}$	$5 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$	$1000-1260\text{cm}^{-1}$

K ↑

IV.4.4. Le niveau des énergies des interactions moléculaires :

Une liaison, dont la fréquence de vibration est ν , pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique. Son énergie s'accroîtra du quantum :

$$\Delta E = h\nu \dots \dots \dots (IV.10)$$

Selon cette théorie, l'expression simplifiée 10.8 donne les valeurs possibles de E_{vib} :

$$E = h\nu(V + 1/2) \dots \dots \dots (IV.11)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$, est appelé nombre quantique de vibration.

Il ne peut varier que d'une unité ($\Delta V = +1$, transition dite de « simple quantum »).

Les différentes valeurs de l'expression 10.5 sont séparées par un même intervalle $\Delta E_{vib} = h\nu$.

Aucun mode de vibration de valence ne se situe au-delà de $3\,960\text{ cm}^{-1}$ (H-F), ce qui définit la frontière entre le moyen et le proche infrarouge. Cependant pour des raisons utilitaires, beaucoup de spectromètres actuels englobent le moyen et le proche infrarouge permettant d'aller jusqu'à $8\,000\text{ cm}^{-1}$.

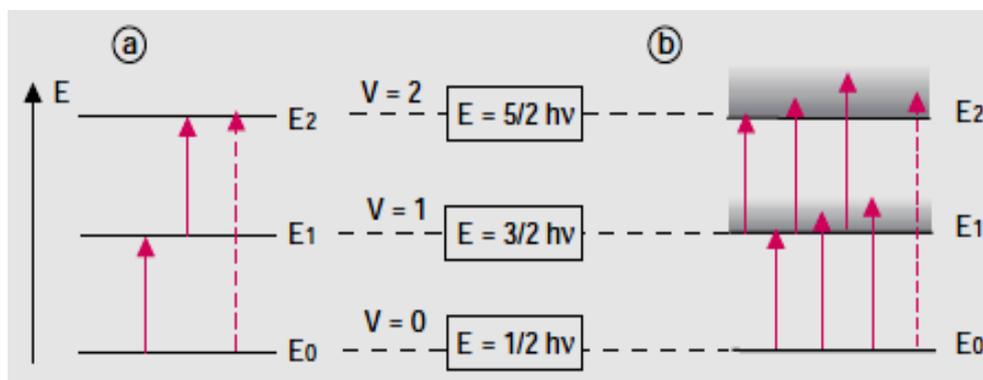


Fig.IV.5 : Diagramme des énergies de vibration d'une liaison.

a) Pour des molécules isolées ;

b) pour des molécules en phase condensée.

- La transition $V = 0$ à $V = 2$ correspond à une bande harmonique de faible intensité.
- Compte tenu des énergies des photons dans le moyen infrarouge, on peut calculer que le premier état excité ($V = 1$) est 106 fois moins peuplé que l'état fondamental.
- Les transitions harmoniques sont exploitées dans le proche infrarouge.

IV.5. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons :

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

IV.5.1.La région 4000-1300 cm^{-1} :

Appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine : O-H (3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1}).....

IV.5.2.La région intermédiaire 1300-900 cm^{-1} :

Est appelée région de l'empreinte digitale : l'absorption dans cette zone est très complexe avec des bandes issues d'interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire.

IV.5.3.La région 900-650 cm^{-1} :

Cette région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région. Généralement c'est une région de faible énergie, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H et des composés aromatiques.

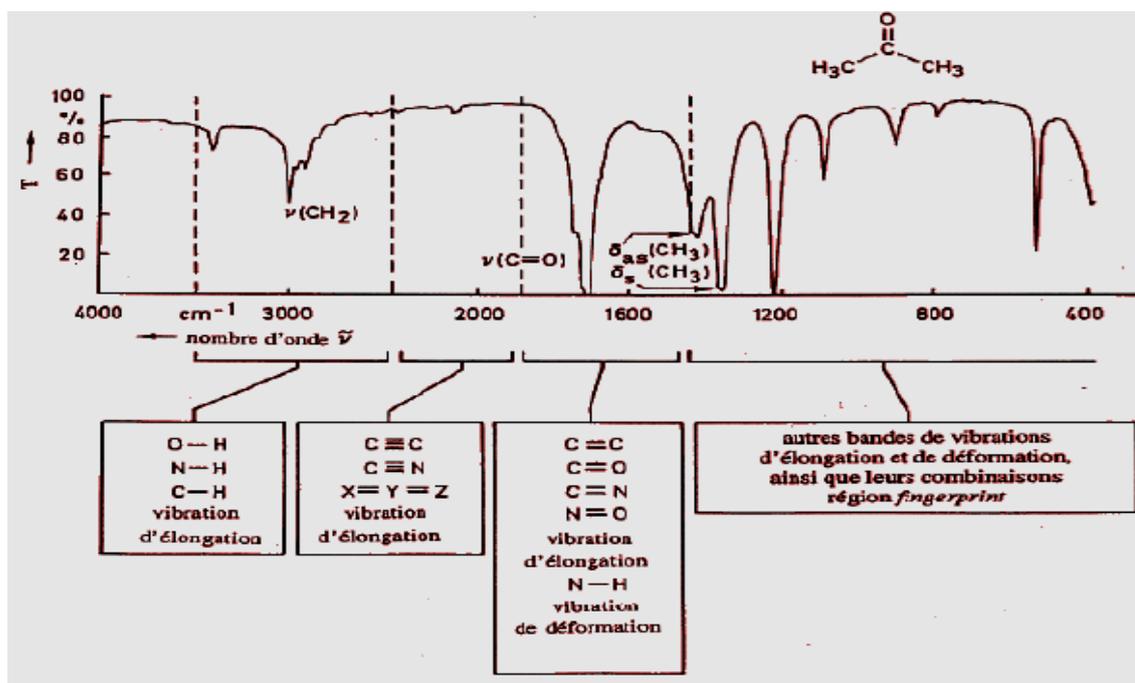


Fig.IV.6 : principales bandes caractéristiques d' IR

IV.6. Caractéristiques des bandes principales d' IR :

IV.6.1. Caractéristique des bandes d'absorption

Une bande d'absorption infrarouge est caractérisée par :

- La valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance.
- Son intensité : forte, moyenne ou faible.
- Sa largeur : large ou étroite.

Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. On utilisera les abréviations suivantes :

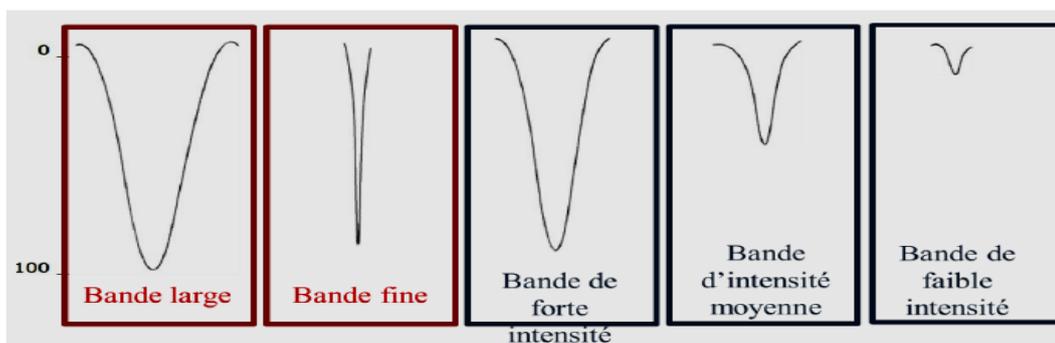


Fig.IV.7 : Différentes formes de la bande d'absorption en IR

IV.6.2 .Les principaux groupements fonctionnels

Les principaux groupements fonctionnels sont illustrés dans le schéma qui montre ci-dessous :

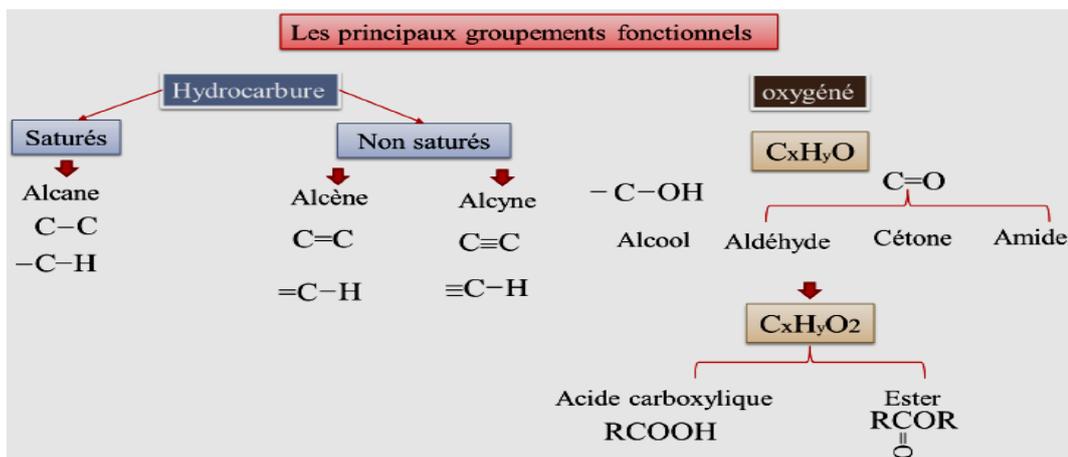


Fig.IV.8 : Schéma des principaux groupements fonctionnels

IV.7.Etude caractéristiques des bandes des principaux groupements fonctionnels

IV.7.1. Les alcanes :

Les spectres IR des alcanes présentent les bandes des vibrations d'élongation ν et de déformations δ des liaisons **C-H** et **C-C**.

- $\delta(\text{C-C})$ apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$, elles ne sont pas toujours observées.
- $\nu(\text{C-C})$ apparaissent dans le domaine $1200-800 \text{ cm}^{-1}$.

Etant faibles, ces bandes n'aident pas à l'identification.

- $\delta(\text{C-H})$ apparaissent dans le domaine $1475-1340 \text{ cm}^{-1}$ elles sont de forte intensité.
- $\nu(\text{C-H})$ apparaissent dans le domaine $3000-2840 \text{ cm}^{-1}$ elles sont de forte intensité.

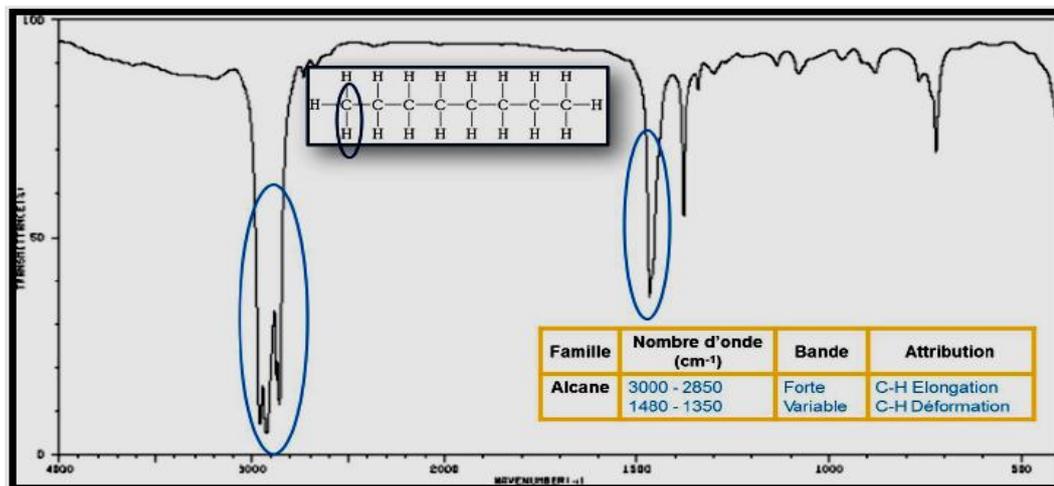


Fig.IV.9 : Spectre IR de l'octane

IV.7.2.Alcane cycliques :

La bande de vibration d'élongation de la liaison **C-H**. $\nu(\text{C-H})$ apparait dans la zone $3100- 2990 \text{ cm}^{-1}$. L'augmentation de la tension dans le cycle augmente la fréquence de vibration. S'il n'y a pas de tension, la bande de vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$ apparait à la même fréquence pour un cycle et un aliphatique.

Dans le cas de $\delta(\text{C-H})$, la cyclisation diminue la fréquence de vibration :

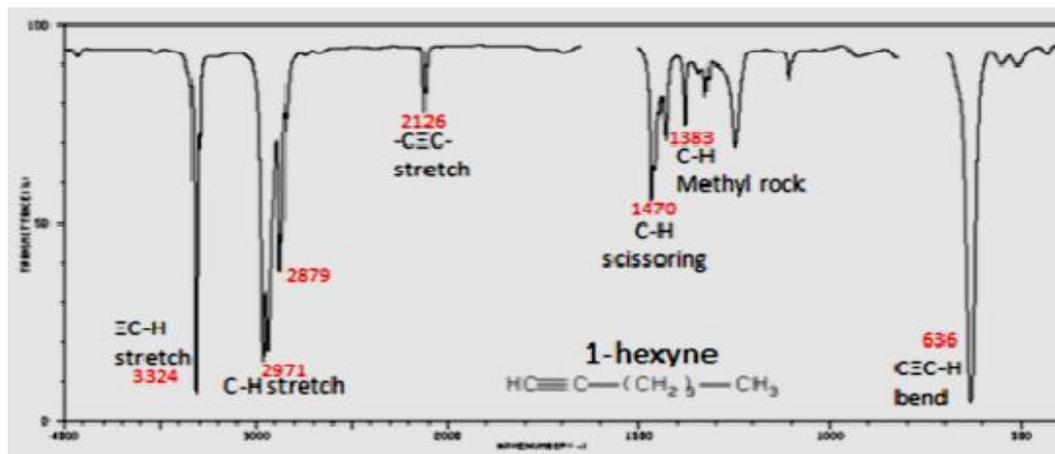


Fig.IV.10 : Spectre d'absorption infrarouge du 1-hexyne.

IV.6.3. Les alcènes :

Trois bandes de vibration sont possibles ν (C=C), ν (C-H) et δ (C-H). Les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l'alcène, et de la conformation (cis et trans).

- ν (C=C) : 1680-1610 cm^{-1} .
- ν (C-H) : 3095-3010 cm^{-1}
- δ (C-H) : 1000-650 cm^{-1}

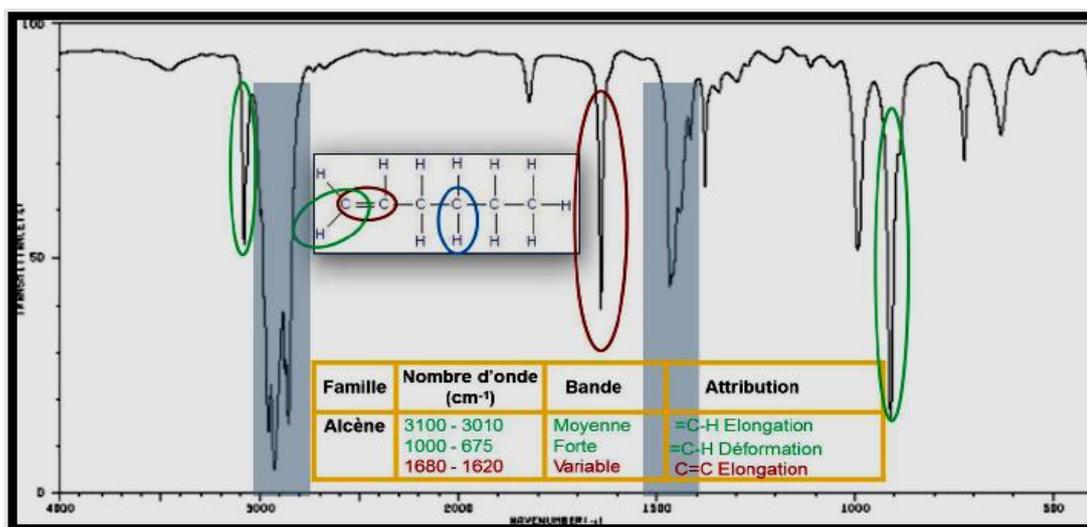


Fig.IV.11 : Spectre d'absorption infrarouge de l'octène

IV.7.4. Les aromatiques :

Présentent des bandes de vibration avec lesquelles ils peuvent être identifiés facilement :

- ν (C=C) : 1600-1500 cm^{-1}
- ν (C-H) : 3100-3010 cm^{-1}
- δ (C-H) : 900-690 cm^{-1}

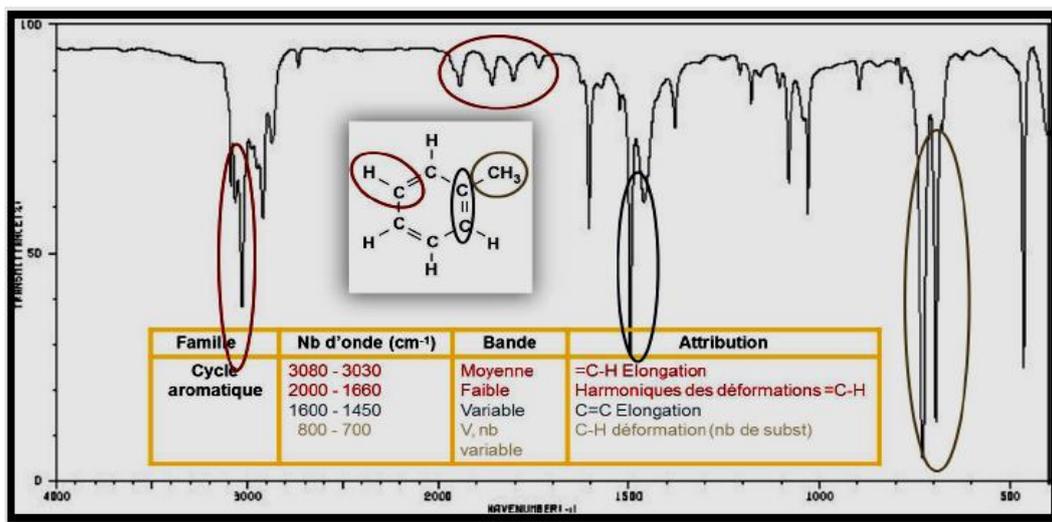


Fig.IV.12-a : Spectre d'absorption infrarouge de toluène

La position de ces bandes dépend de la substitution du cycle, donc du nombre de H voisins. *Aromatique (substitutions ortho, méta et para).*

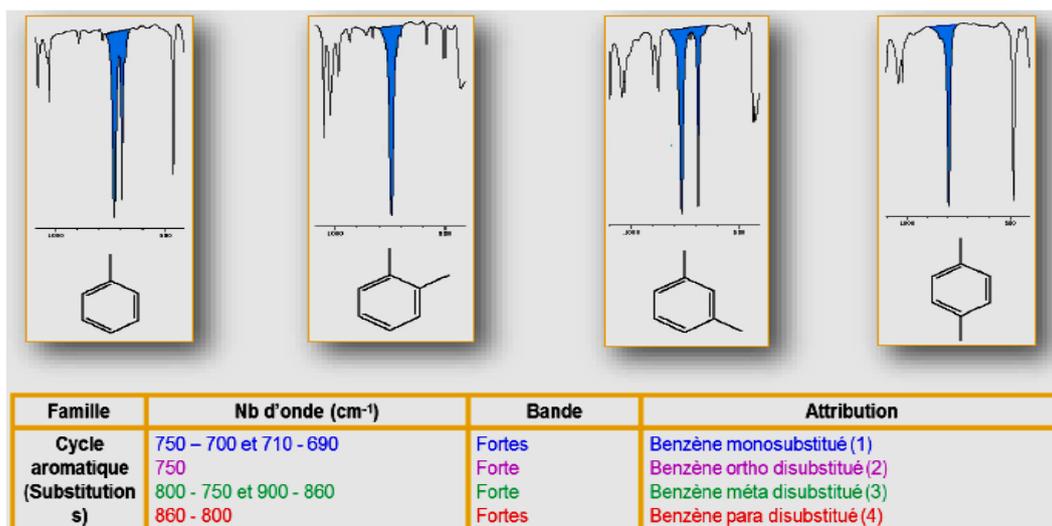


Fig.IV.12-b : Spectre d'absorption infrarouge du toluène (1), de l'ortho-xylène (2), du méta-xylène (3) et du para-xylène (4).

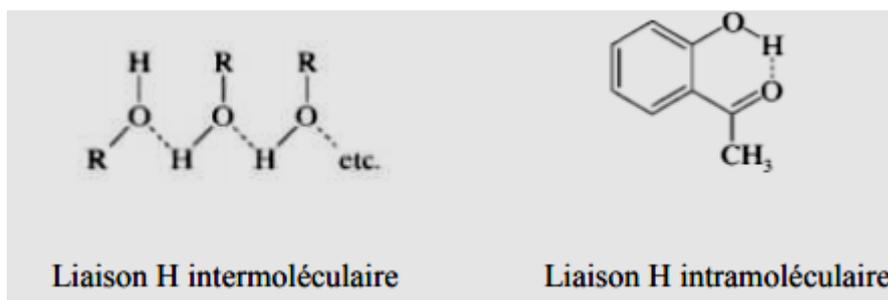
IV.7.5. Les alcools et phénols

Les bandes caractéristiques proviennent des élongations ν (O-H) et ν (C-O) et de la déformation δ (O-H).

Vibration d'élongation ν (O-H) : ces bandes de vibration sont très larges et caractéristiques de la fonction alcool.

Les OH libres absorbent intensément entre $3700-3584\text{ cm}^{-1}$.

Les OH sont souvent impliqués dans les liaisons à pont hydrogène, ce qui affecte la fréquence de vibration de ν (O-H).



Vibration d'élongation ν (C-O) : $1260-1000\text{ cm}^{-1}$.

Vibration de déformation δ (O-H) : dans le plan: $1420-1330\text{ cm}^{-1}$ et hors du plan: $769-650\text{ cm}^{-1}$.

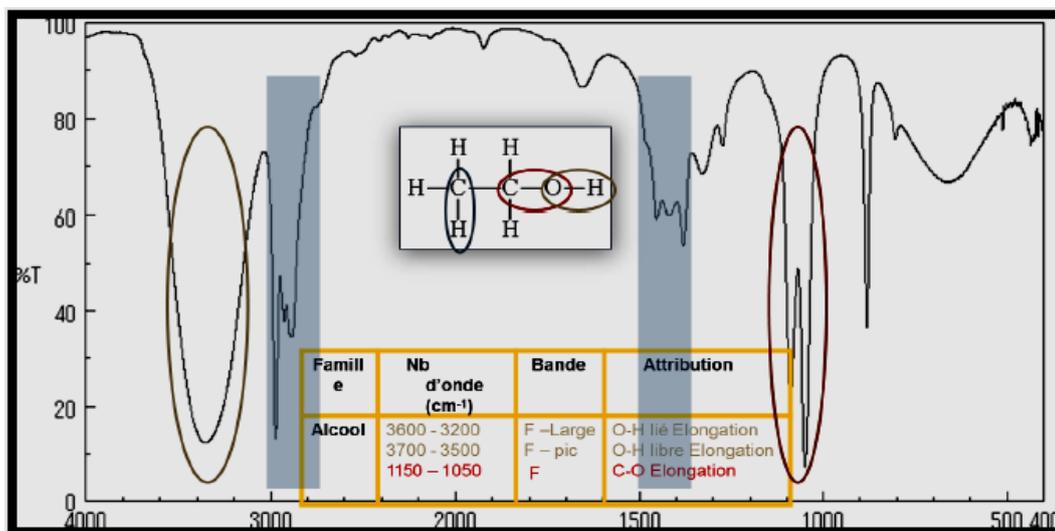


Fig.IV.13 : Spectre d'absorption infrarouge de l'éthanol

IV.7.6. Aldéhydes et cétones

La fonction carbonyle est l'une des fonctions qu'on caractérise très facilement par infra rouge, par la vibration d'élongation C=O $1870-1540\text{ cm}^{-1}$.

Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et de déformation de C-CO-C dans le domaine $1300-1100\text{ cm}^{-1}$.

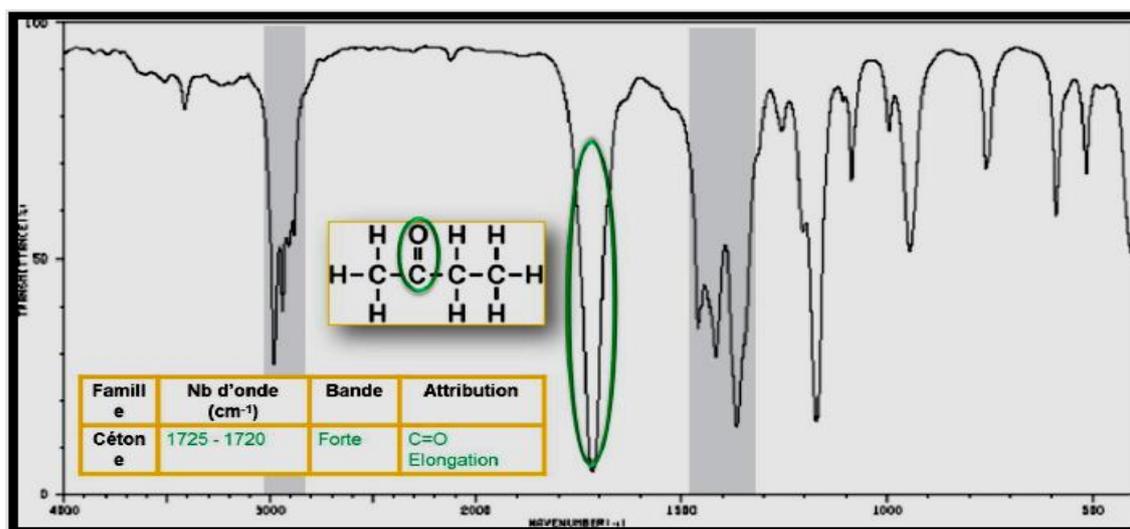


Fig.IV.14 : Spectre d'absorption infrarouge du butan-2-one

Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration d'élongation ν (C-H) : 2830- 2695 cm⁻¹.

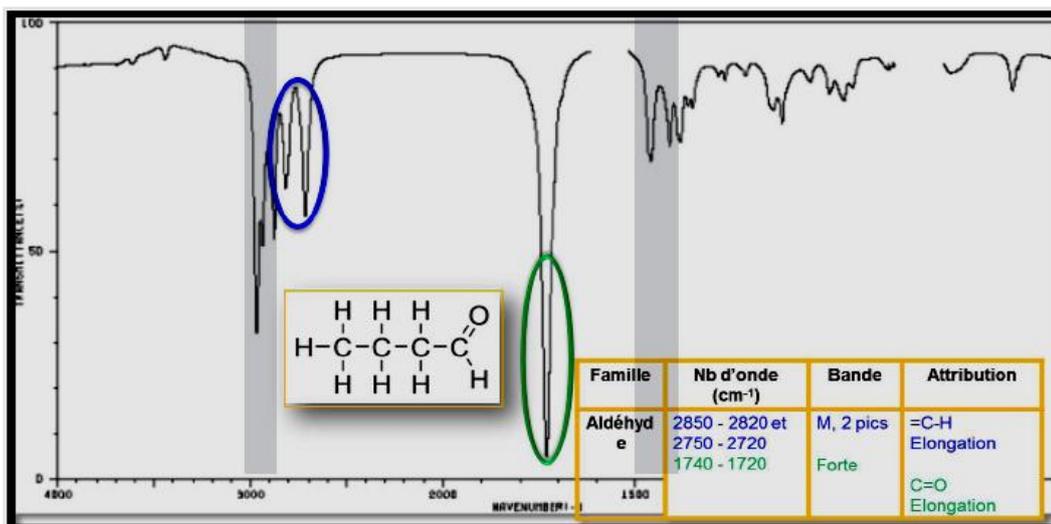
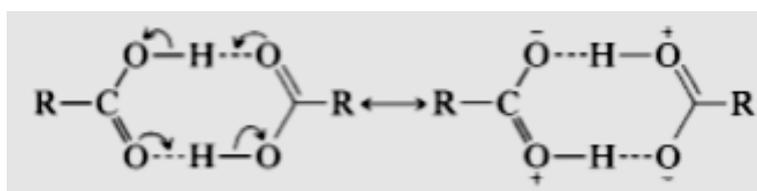


Fig.IV.15 : Spectre d'absorption infrarouge du butanal

IV.7.7. Acides carboxyliques COOH

En solution ou à l'état solide, des fortes liaisons hydrogène.

La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H libre apparaît uniquement pour les solutions très diluées vers 3520 cm⁻¹.



Dans le cas des dimères, cette bande apparaît dans le domaine 3300-2500 cm^{-1} à cause des fortes liaisons hydrogène.

La bande de vibration ν (C=O) apparaît dans le domaine 1760-1700 cm^{-1} , elle est plus intense que celles des aldéhydes et cétones, sa position dépend de la présence de liaison H. Deux autres bandes sont caractéristiques des acides carboxyliques, celle de la vibration d'élongation ν (C-O) qui apparaît dans le domaine 1320-1210 cm^{-1} et celle de la déformation δ (O-H) dans la zone 1440-1395 cm^{-1} .

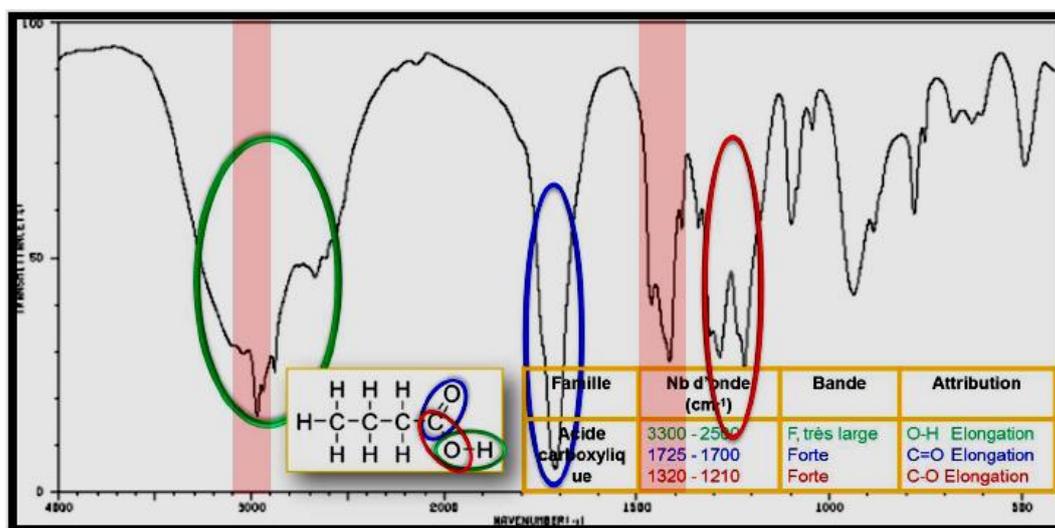


Fig.IV.16 : Spectre d'absorption infrarouge de l'acide butanoïque

IV.7.8. Les Ester

La bande C=O des esters aliphatiques saturés se situe entre 1750-1735 cm^{-1} (à cause des effets de $-I$ de O tempérés par les effets $+I$ de groupe alkyle).

Si le groupe lié à O est insaturé (Ex. acétate de phényle), la conjugaison du doublet non liant de O avec la double liaison atténue la densité électronique sur l'O ; ceci va augmenter l'effet de $-I$ de O et donc la fréquence d'absorption ν C=O : 1770 cm^{-1} .

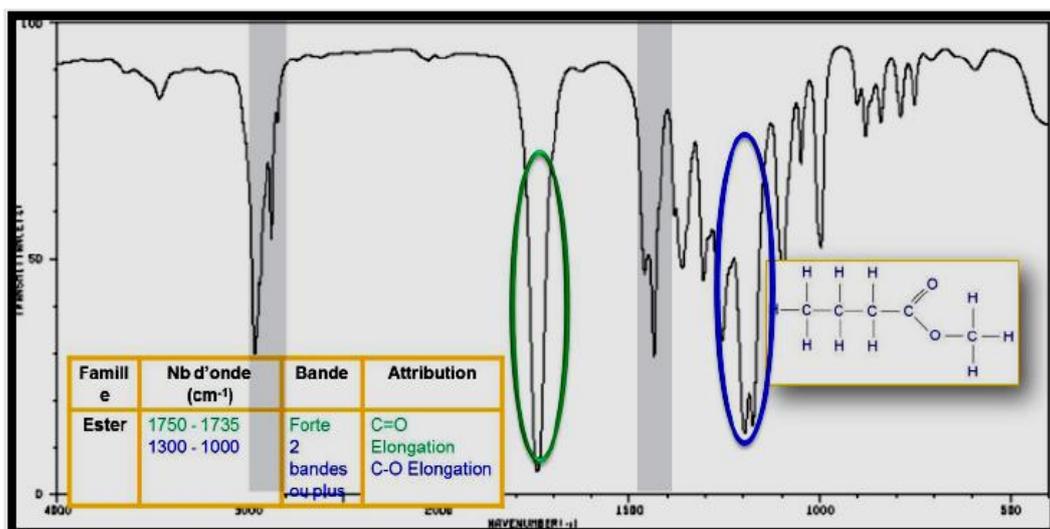


Fig.IV.16 : Spectre d'absorption infrarouge du butanoate de méthyle

IV.7.9. Amines et les amides

Les amines primaires –NH₂ présentent deux bandes de vibration ν (N-H) l'une dans le domaine 3400-3300 cm⁻¹ et l'autre dans le domaine 3330- 3250 cm⁻¹.

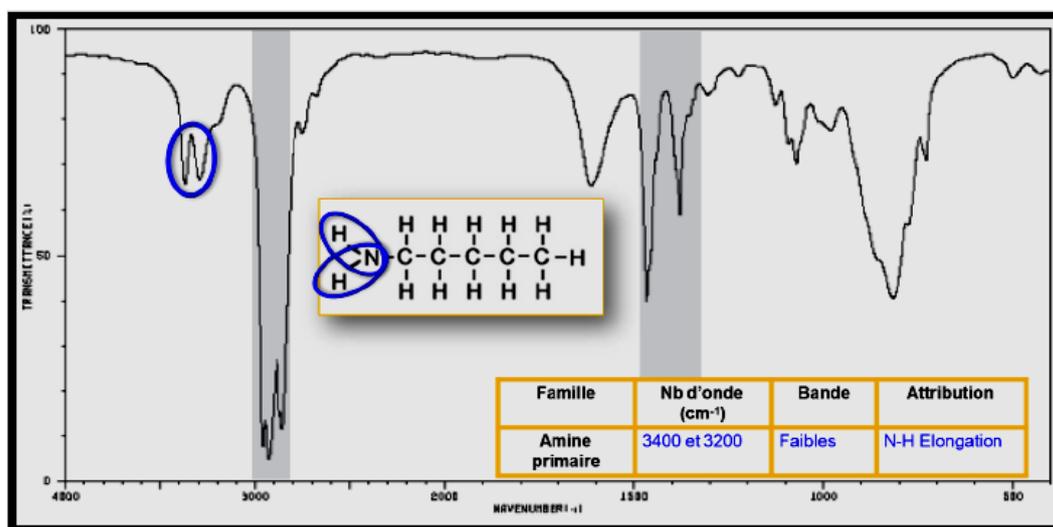


Fig.IV.17 : Spectre d'absorption infrarouge du pentanamine

Les amines secondaires présentent une seule bande de vibration ν (N-H) dans le domaine 3350-3310 cm⁻¹.

Ces bandes sont plus fines que celles de ν (O-H).

Les amines sont caractérisées aussi par la présence des bandes suivantes : La bande de déformation δ (N-H) d'intensité moyenne à forte dans le domaine 1650-1580 cm⁻¹

pour les amines primaires, et aux alentours de 1515 cm^{-1} dans le cas des amines secondaires.

La bande d'élongation ν (C-N) d'intensité faible à moyenne dans le domaine $1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aliphatiques, et dans le domaine $1342\text{--}1266\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aromatiques.

La position de la bande d'absorption de la liaison N-H dans les amides, dépend du type de fonction. Sa bande se situe entre $3100\text{ et }3500\text{ cm}^{-1}$.

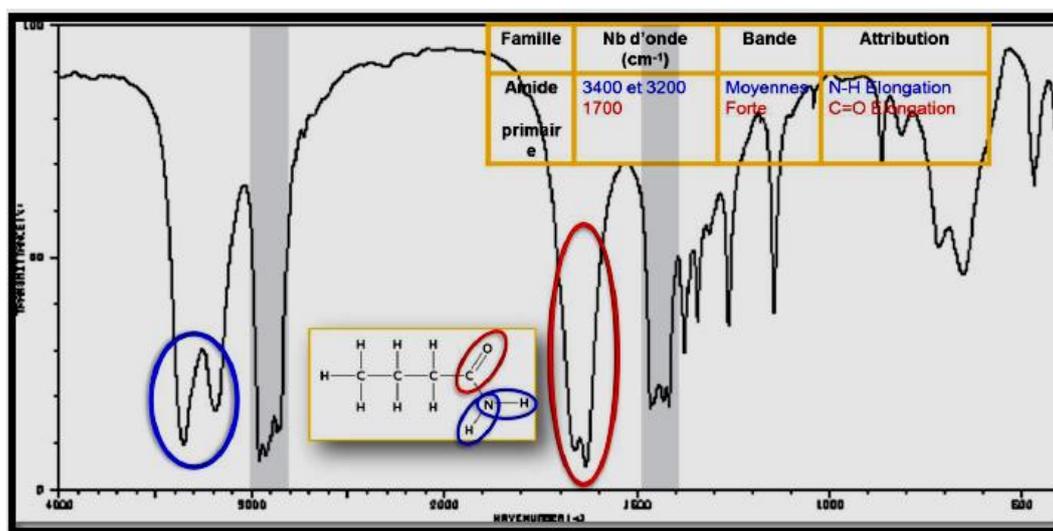
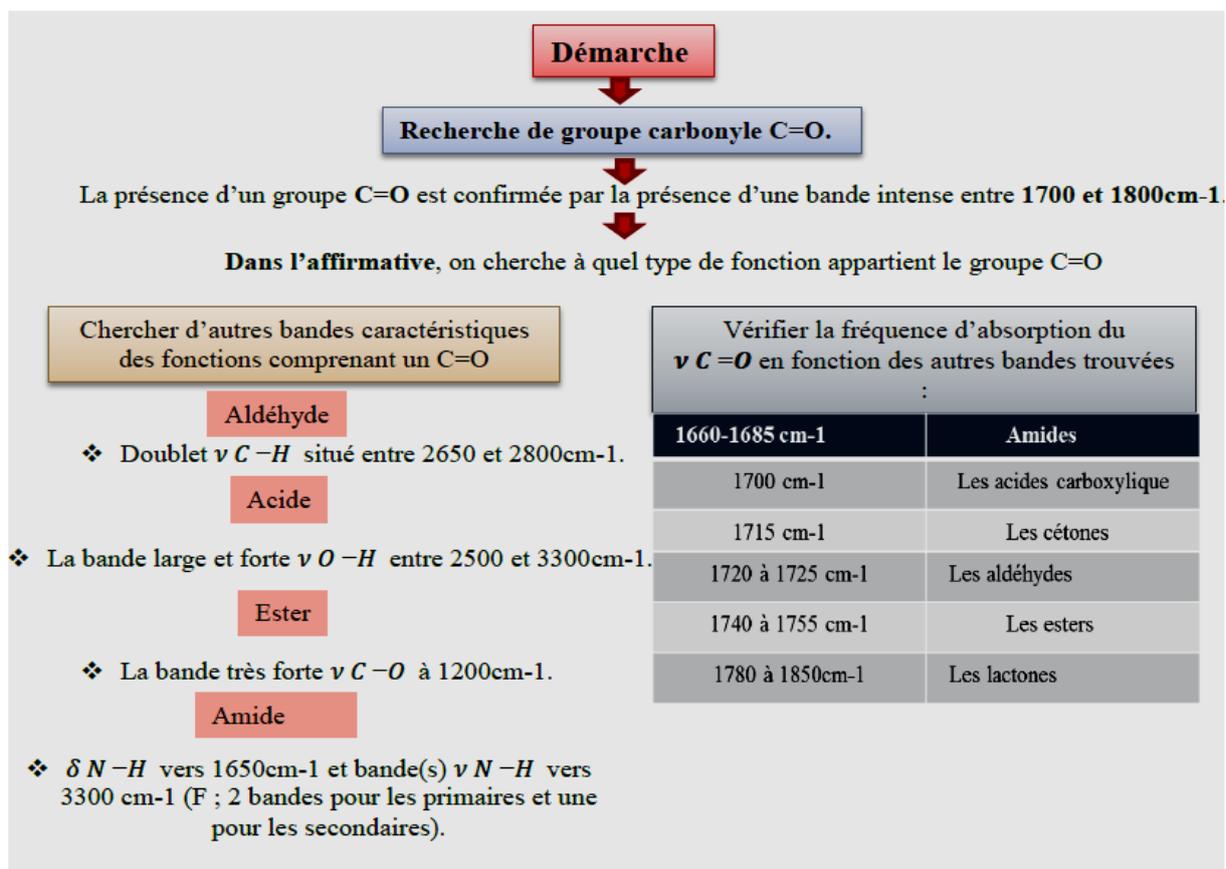


Fig.IV.18 : Spectre d'absorption infrarouge du butanamide

Résumé :



IV.8. Instrumentation

Il existe plusieurs méthodes pour enregistrer le spectre d'absorption d'une substance. Les spectromètres optiques ont en commun les éléments suivants :

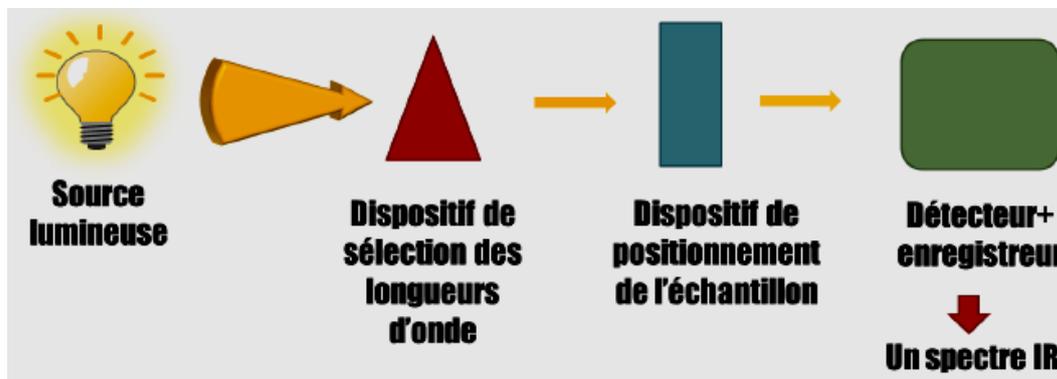


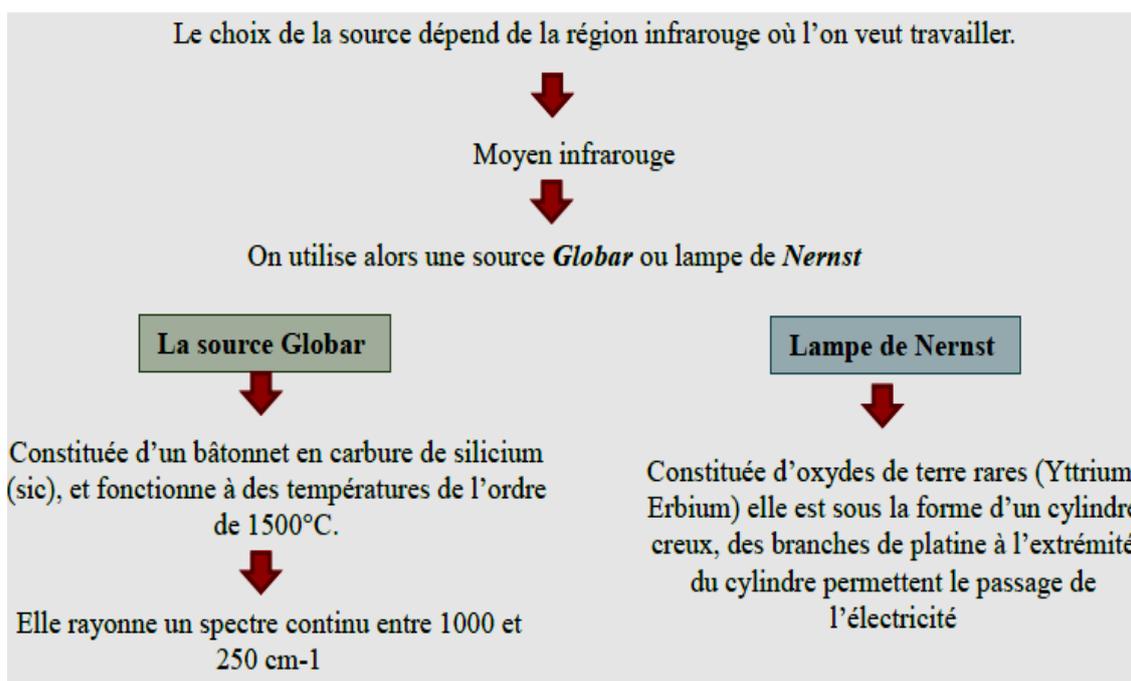
Fig.IV.19 : Les éléments communs des spectromètres optiques

IV.8.1. L'enregistrement du spectre :

La manière la plus naturelle d'enregistrer un spectre consiste à irradier l'échantillon **séquentiellement** dans le domaine spectral considéré. Et à **enregistrer** le rapport entre **l'intensité** du faisceau ayant **traversé** l'échantillon et **l'intensité** d'un signal de **référence**.

Il est possible d'irradier l'échantillon **simultanément** avec **toutes** les **longueurs d'onde** du domaine spectral envisagé et de **détecter** **l'ensemble** des radiations transmises.

IV.8.2. Sources lumineuses de radiations IR :



IV.8.3. Types de spectromètres :

IV.8.3.1. Analyseur simple faisceau :

Comportant un monochromateur fixe ou un filtre, utilisé lorsqu'une mesure à longueur d'onde unique suffit, cette catégorie est basée sur l'emploi d'un interféromètre de type Michelson ou assimilé, associé à un microprocesseur spécialisé pour calculer le spectre sous forme numérique.

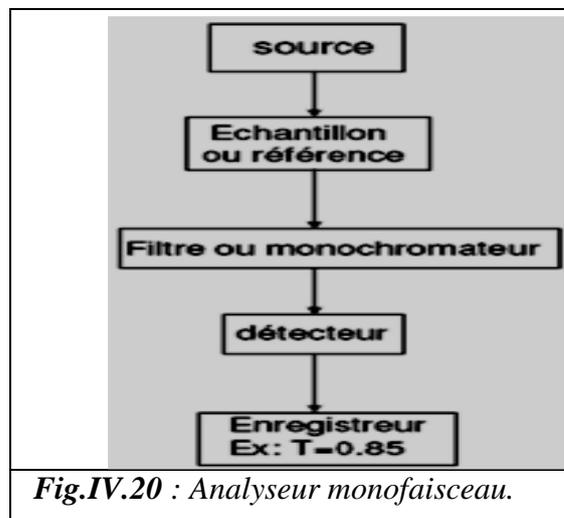


Fig.IV.20 : Analyseur monofaisceau.

IV.8.3.2. Spectromètre double faisceau

Contrairement aux spectrophotomètres de l'UV/Visible, l'échantillon, placé avant le monochromateur, est soumis en permanence à tout le rayonnement de la source. L'énergie des photons dans ce domaine est insuffisante pour briser les liaisons et, par cela même, dégrader l'échantillon.

Cette catégorie utilise des filtres ou un monochromateur installé dans des montages particuliers en fonction de la plage spectrale étudiée.

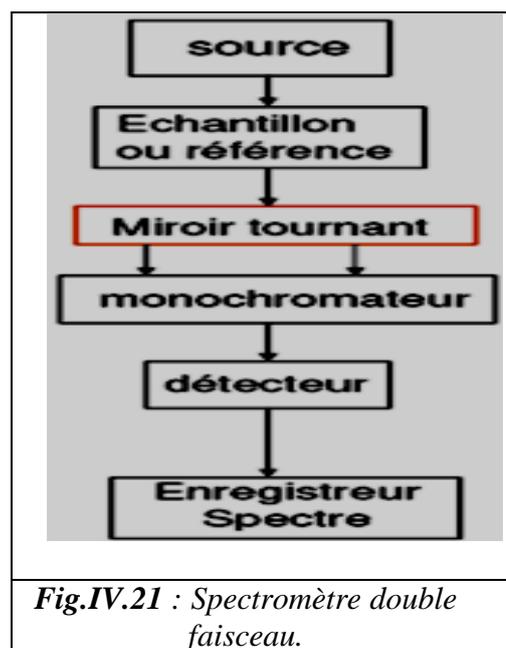


Fig.IV.21 : Spectromètre double faisceau.

IV.8.3.3.Spectromètre simple faisceau à transformer fourrier

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un **interféromètre** (type Michelson) placé entre la source et l'échantillon.

Avantage :

- Précision sur la fréquence supérieure à 0.01 cm^{-1} due à l'utilisation d'un signal de référence (laser He-Ne).
- Très rapide (< 60 sec/spectre).
- Traitement informatique des données.
- Coût raisonnable.

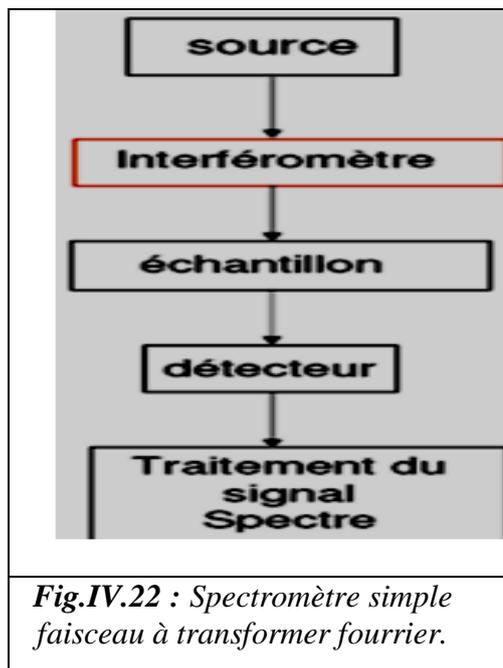


Fig.IV.22 : Spectromètre simple faisceau à transformer fourrier.

IV.8.4.Les détecteurs :

La détection des photons du domaine de l'infrarouge repose sur l'effet thermique des radiations. Suivant le type d'application ou d'instrument, on utilise des thermistors, thermocouples, thermopiles ou autres capteurs quelquefois astucieux.

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, le détecteur, qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse est un **crystal pyroélectrique** ou un **semi-conducteur** du type **photodiode**, ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire.

IV.8.4.1.Le détecteur à effet pyroélectrique

Le détecteur le plus communément utilisé est le détecteur DTGS (Deutérium Tryglycine Sulfate) qui est un matériau pyroélectrique, placé en sandwich entre deux électrodes, dont l'une semi transparente, reçoit l'impact du faisceau optique.

IV.8.4.2. Le détecteur à semi-conducteur :

Les détecteurs photoconducteurs sont les plus sensibles. Ils reposent sur des interactions entre des photons et un semi-conducteur. Sous l'effet du rayonnement une différence de potentiel mesurable apparaît.

IV.9.Préparation des échantillons :

IV.9.1.Gaz

On utilise une cellule sous vide, appelée aussi cuve cylindrique.

IV.9.2.Liquide

L'examen des liquides est généralement réalisé avec des cellules à parois démontables L'échantillon peut être utilisé sous sa forme pure ou en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄) et le sulfure de carbone (CS₂). L'examen peut aussi se faire par la compression d'une goutte de liquide à analyser, entre deux disques de NaCl ou de KBr.

IV.9.3. Solide

IV.9.3.1.Suspension dans l'huile

On disperse quelques milligrammes d'échantillon dans une huile de paraffine (NUJOL) qui ne présente que des bandes d'absorption en dehors desquelles le spectre de l'échantillon est exploitable, une goutte de cette huile est comprimée entre deux disques de NaCl ou de KBr.

IV.9.3.2.Pastillage :

Cette technique, appelée communément « pastillage », est la plus utilisée, elle donne de bon résultats, elle permet l'analyse qualitative et surtout quantitative des produits solides Le pastillage consiste à **dispenser** une quantité d'environ **1mg** du produit à analyser, dans un **produit diluant transparent** dans le domaine spectral étudié, on utilise en pratique le **KBr** anhydre. Afin d'avoir un mélange homogène de **0.5 à 4%** en produit à analyser, Le mélange est trituré dans un **mortier d'agate**, on le soumet à une **pression** d'environ 11 tonnes/cm² dans un moule calibré, on obtient ainsi une **pastille** d'environ **1mm d'épaisseur** et 1 cm de diamètre selon les démentions du moule. La pastille qui en résulte, d'aspect translucide est **placée** dans le porte échantillon.

On peut utiliser comme produit diluant, autre que le **KBr** des produits transparents dans l'IR, comme le **NaCl, KCl, AgCl**.

IV.9.3.2.Mise en solution

Les échantillons en solution présentent plusieurs d'avantages ; la diminution des interactions moléculaires qui provoque un affinement des pics et une augmentation de la résolution spectrale dans le cas de solvants peu polaires, ainsi que l'influence due à l'état cristallin ou amorphe du composé est absente.

Exercices Corrigés

Exercice 01 :

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890 cm^{-1} dû à la vibration d'élongation de la liaison H-Cl.

- 1) Calculer la constante de rappel de la liaison H-Cl.
- 2) Calculer le nombre d'onde du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl. Conclure ?

^2D : deutérium (isotope de l'hydrogène).

Corrigé

- 1) On applique la loi de Hooke:

$$k = 478,8 \text{ N.m}^{-1}.$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \Rightarrow k = 4\pi^2 \nu^2 m$$

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

- 2) $\lambda = 2075,2 \text{ cm}^{-1}$.

Exercice 02 :

Soit la série de bandes IR (en cm^{-1}) suivante :

- a) 3372 (l,F), 3045 (f), 1595 (m), 1224 (F)
- b) 2962 (F), rien entre 2800-1600 cm^{-1} , 1450 (m), 721 (f).
- c) 3371 (f), 2924 (F), 1617 (f), 1467 (m), 1378 (f).
- d) 3070 (f), 1765 (F), 1594 (m), 1370 (m), 692 (f).

F : forte, f : faible, m : moyenne, l: large.

Chaque série correspond à un des composés suivants : acétate de phényle, octylamine, phénol, dodécane.

Attribuer à chaque composé son spectre IR en indexant toutes les bandes.

Corrigé

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre a : phénol ($\lambda_{\text{(OH)}} = 3372 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{(C-O)}} = 1224 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre b : dodécane.

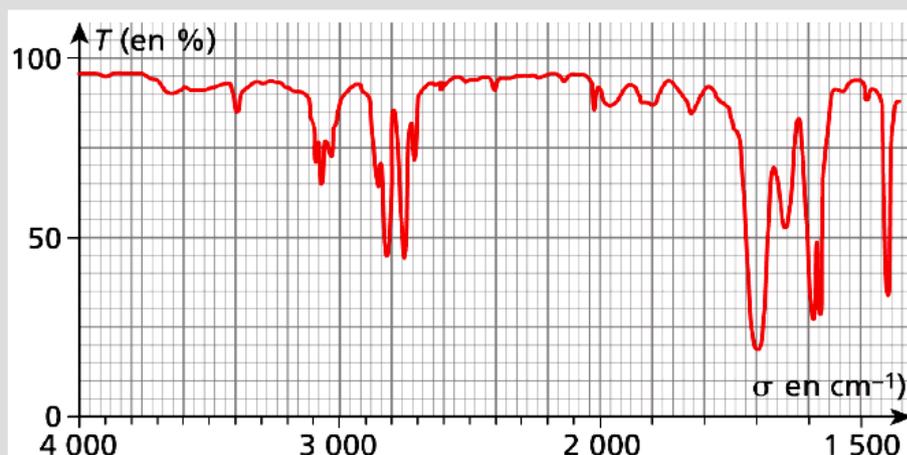
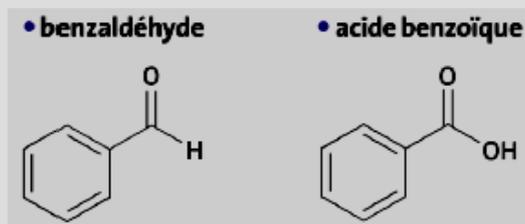
Spectre c : octylamine ($\lambda_{\text{(N-H)}} = 3371 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{(C-N)}} = 1378 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre d : acétate de phényle ($\lambda_{\text{(C=O)}} = 1765 \text{ cm}^{-1}$).

Exercice 03 :

Le benzaldéhyde s'oxydant lentement à l'air en acide benzoïque, la possibilité de détecter cet acide dans une ancienne bouteille de cet aldéhyde est étudié.

Le spectre IR d'une goutte du contenu de cette bouteille est donné.



1- Donner les liaisons chimiques correspondant aux bandes d'absorption de nombres d'onde :

Première liaison : $\sigma_1 = 3065.cm^{-1}$

Deuxième liaison : possédant deux bandes d'absorption de nombres d'ondes :
 $\sigma_2 = 2860.cm^{-1}$; $\sigma_3 = 2820.cm^{-1}$

Troisième liaison : $\sigma_4 = 1703.cm^{-1}$

Quatrième liaison : $\sigma_5 = 1584.cm^{-1}$

2- Parmi ces bandes d'absorptions caractéristiques d'une fonction aldéhyde ?

3- Quelles sont les absorptions caractéristiques de la fonction acide carboxylique ?

4- conclure sur la présence ou l'absence d'acide benzoïque dans le contenu de la bouteille ?

Corrigé

1- σ_1 : $C_{\text{ène}}-H$; σ_2 et σ_3 : $C_{\text{aldé}}-H$; σ_4 : $C=C$

; σ_5 : $C=C_{\text{aromatique}}$

2- les bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde sont :

$\sigma_2 = 2860\text{ cm}^{-1}$; $\sigma_3 = 2820\text{ cm}^{-1}$; $\sigma_4 = 1703\text{ cm}^{-1}$

3- les absorptions caractéristiques de la fonction acide carboxylique sont :

$3200-3400\text{ cm}^{-1}$ (O—H) et $1680-1710\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

4- L'absence d'absorption forte entre 3200 et 3400 cm^{-1} permet de considérer le produit comme pur.

Chapitre V :
Spectrométrie
et diffusion RAMAN

V.1. Introduction :

Comme la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Le processus mis en jeu est lié à une variation de la polarisabilité de la molécule au cours d'une transition vibrationnelle. Contrairement à la spectroscopie IR, dont elle est pourtant complémentaire par ses règles de sélection, la spectroscopie Raman est longtemps restée une méthode peu utilisée malgré les nombreux avantages attrayants qu'elle présente. Tout d'abord, la préparation des échantillons peut être réduite au minimum puisqu'il est possible de travailler à l'état liquide, gazeux ou solide. Enfin, cette technique ouvre des applications dans le domaine biologique ou médical, car la diffusion Raman de l'eau est très faible, ce qui permet son utilisation comme solvant.

V.2. Interaction lumière/matière

Une onde électromagnétique interagit avec les vibrations des atomes. Un photon interagit avec un phonon.

Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a **ABSORPTION** du photon, principe de la **SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE**.

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de **DIFFUSION** :

V.2.1. Rayleigh:

Si le photon incident et diffusé ont même énergie (loi en λ^{-4} donc plus efficace dans l'**UV** que **IR**).

V.2.2. Raman stockes :

Photon diffusé à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($\nu=0$) à l'état excité E_1 ($\nu=1$).

V.2.3. Raman anti-stockes:

Photon diffusé à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($\nu=1$) à l'état fondamental E_0 ($\nu=0$).

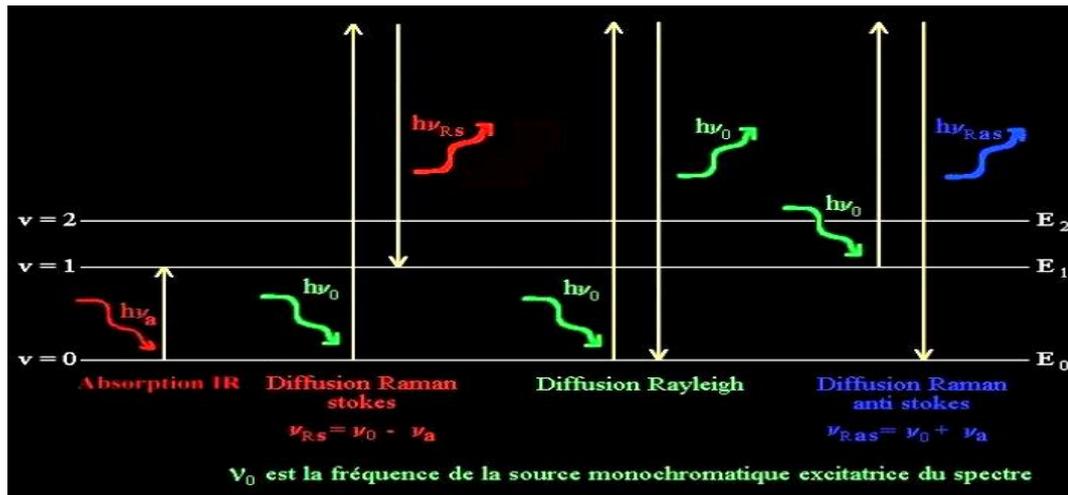


Fig.V.1 : Représentation schématique des processus de diffusions Rayleigh et Raman Stokes et anti-Stokes dans une approche semi-classique.

V.2.4. Modes actifs en Raman et en absorption Infrarouge :

V.2.4.1. IR :

Interaction entre le champ électrique oscillant et le moment dipolaire μ de la molécule Condition de signal : changement possible de μ le long de la vibration.

V.2.4.2. Raman :

La molécule doit être polarisable, i.e. posséder un moment dipolaire induit : où α est un tenseur de polarisabilité.

$\mu = \alpha \cdot E \dots \dots \dots (V.1)$

V.2.5. Règle d'exclusion si centre d'inversion

- **Mode polaire:** inactif en Raman (actif en IR).
- **Mode non-polaire:** actif en Raman (inactif en IR).

V.3. Spectroscopie RAMAN :

V.3.1. Définition :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse spectroscopique moléculaire vibrationnelle basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

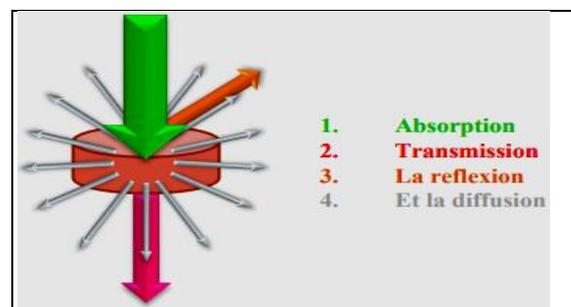


Fig.V.2 : Les phénomènes résultants de l'interaction matière-rayonnement.

La diffusion de la lumière est à l'origine du développement d'une technique analytique inscrite à la Pharmacopée Européenne: « Spectrométrie Raman ».

V.3.2.Principe :

Si on éclaire une substance par une radiation monochromatique intense de fréquence ν_0 (provenant d'une source laser), les photons constituant cette radiation peuvent être transmis, absorbés ou diffusés dans toutes les directions de l'espace.

L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h.\nu_0 = \frac{h.c}{\lambda} \dots\dots\dots(V.2)$$

Avec

h : constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$).

ν_0 : fréquence de la radiation incidente.

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$).

λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Une fraction du rayonnement incident est :

- Soit diffusée à la même fréquence que celle du rayonnement incident ν_0 , il s'agit de la diffusion lumineuse élastique appelée : **Diffusion Rayleigh**.
- Soit diffusée à une fréquence ν différente de celle du rayonnement incident, il s'agira de la diffusion lumineuse inélastique, appelée : **Diffusion Raman**.

Dans le cas de la diffusion Raman:

- Si $\nu > \nu_0$: Processus anti-Stokes.
- Si $\nu < \nu_0$: Processus Stokes.

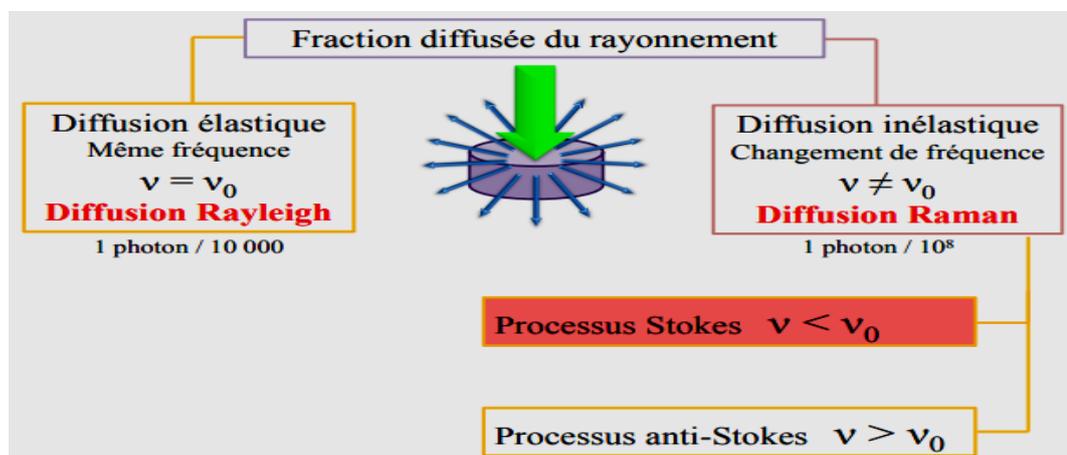


Fig.V.3 : Différentes fractions diffusées du rayonnement incident.

Remarque :

- $\Delta\nu$ est de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration et de rotation moléculaire.
- 1 photon sur 10^8 est concerné par la diffusion Raman, d'où la nécessité d'utiliser des sources d'intensités très grandes.

V.3.4. Diagramme énergétique :

La diffusion est due au passage des électrons à un niveau énergétique virtuel, qui n'est ni électronique, ni vibrationnel, ni rotationnel.

La relaxation peut se faire soit :

- Vers le niveau énergétique initial: ***Diffusion Rayleigh.***
- Vers un niveau énergétique plus bas que le niveau énergétique initial: ***Diffusion Raman anti-Stokes.***
- Ou vers un niveau énergétique plus élevé que le niveau énergétique initial: ***Diffusion Raman Stokes.***

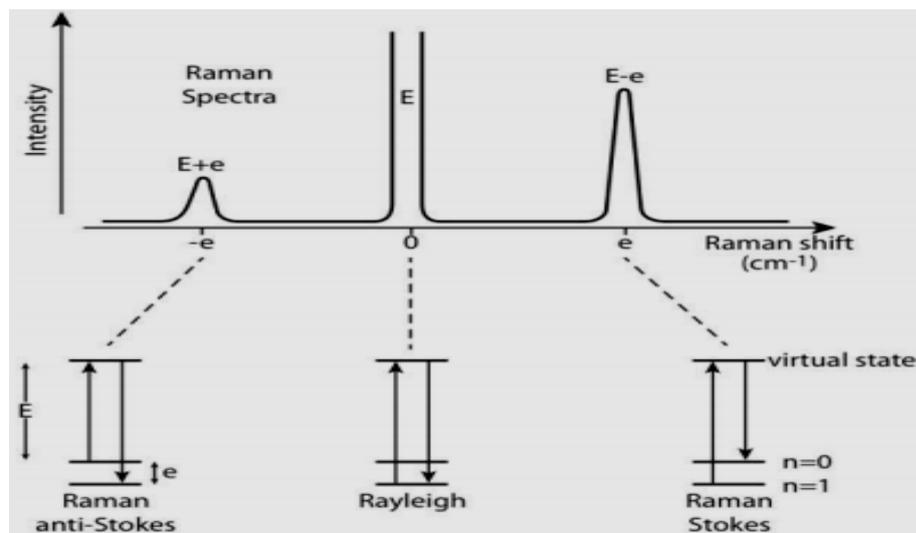


Fig.V.3 : La diffusion due au passage des électrons à un niveau énergétique virtuel.

V.3.5. Le décalage RAMAN :

Il est observé un décalage entre la longueur d'onde du laser et la lumière diffusée inélastiquement traditionnellement exprimé comme un nombre d'onde en cm^{-1} .

Exemple:

Laser à $\lambda_0 = 532 \text{ nm} = 532 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ d'où $\nu_0 = 18797 \text{ cm}^{-1}$

Ici décalage de $\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$

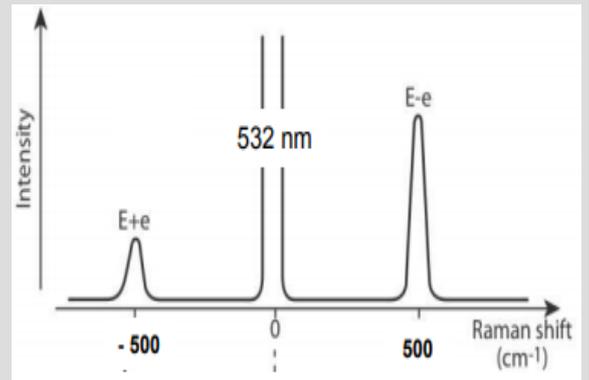
Fréquence $f = c \cdot \nu = 3 \cdot 10^8 \times 500 = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} = 1.5 \text{ GHz}$

En Stock:

$\nu_0 - \nu = 18797 - 500 = 18297 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda = 547 \text{ nm}$

En Anti Stock:

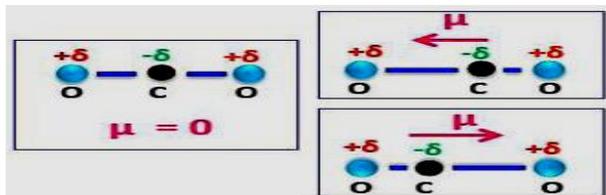
$\nu_0 + \nu = 18797 + 500 = 19297 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda_{AS} = 518 \text{ nm}$



V.4. Règle de sélection et symétrie des vibrations

V.4.1. En spectroscopie Infrarouge :

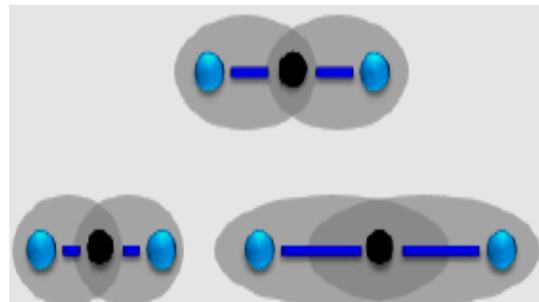
Une vibration active s'accompagne d'un changement du moment dipolaire.



V.4.2. En spectrométrie Raman :

Une vibration active s'accompagne d'un changement de **polarisabilité**.

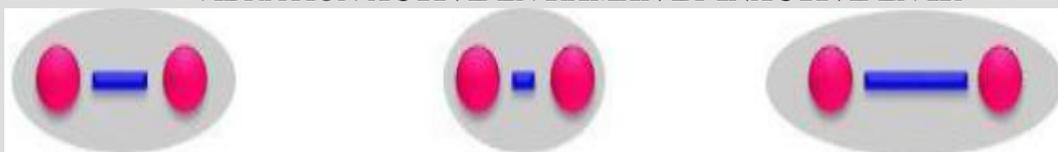
La polarisabilité est due à une déformation momentanée du nuage électronique distribué autour d'une liaison.



Exemple : Molécules homonucléaires (N₂, Cl₂, H₂ ...)

L'élongation provoque un changement de la polarisabilité sans modification du moment dipolaire :

VIBRATION ACTIVE EN RAMAN ET INACTIVE EN IR



V.4.3. Intérêt des spectres Raman :

Dans certains cas il n'y a pas de spectre IR ; c'est le cas des molécules diatomiques symétriques comme H₂, O₂, N₂ ; par contre elles ont un spectre Raman.

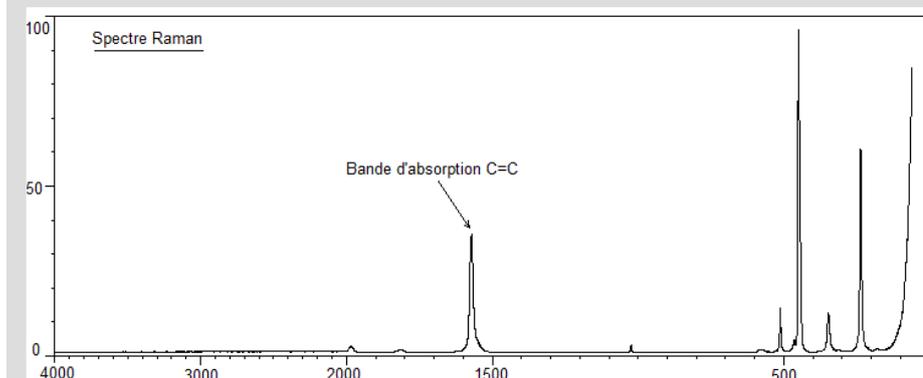
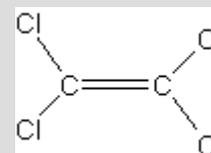
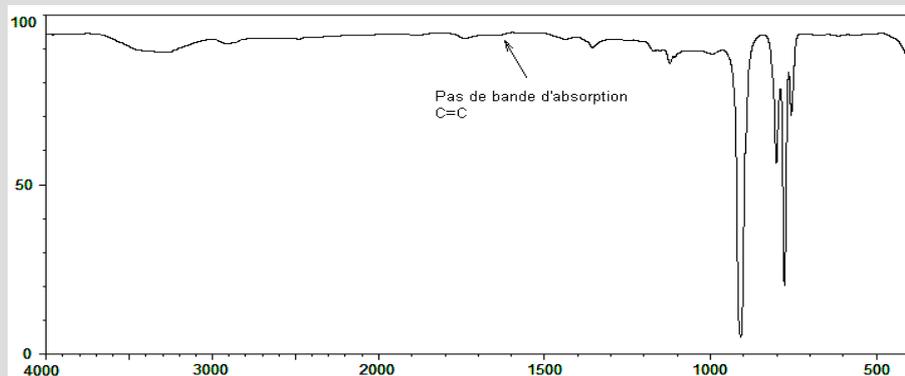
Les fréquences observées concernent les vibrations et les rotations des molécules, comme dans le cas de l'infrarouge. On en tirera les mêmes renseignements (fonctions, distances et angles dans les molécules). Les raies observées sont plus fines, plus précises qu'en IR.

Exemple :

Dans une molécule telle que l'éthène CH₂=CH₂, la vibration d'élongation de la double liaison est symétrique car les deux extrémités de la molécule sont identiques.

En IR on n'observera pas de bande d'absorption pour la vibration de valence de la double liaison et elle sera très faible dans les éthènes dont les carbones sont substitués par des groupes comparables.

En Raman au contraire, cette vibration apparaît fortement et donne la preuve de la structure symétrique de l'éthylène.



V.4.4. Complémentarité RAMAN-IR

Les spectroscopies Raman et infrarouge (IR) partagent de nombreuses similitudes.

En effet, il suit de ce qui précède que les énergies détectées en IR :

$$E = h(\nu_1 - \nu_0) \dots \dots \dots (V.3)$$

sont les mêmes que celles détectées en Raman :

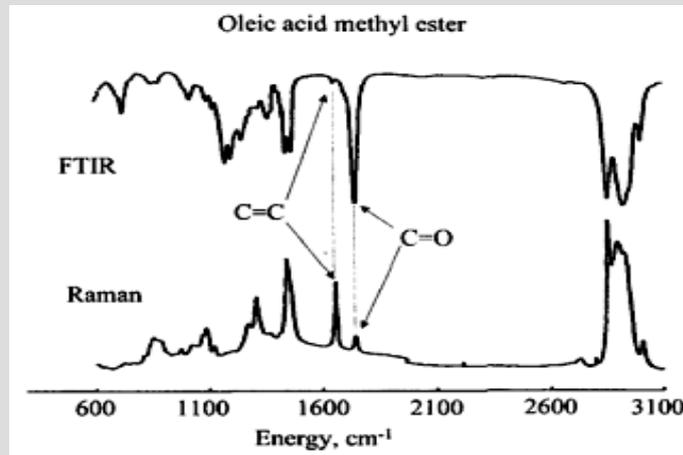
$$E = h\nu_i \pm h(\nu_1 - \nu_0) \dots \dots \dots (V.4)$$

l'on fait abstraction de la longueur d'onde du rayonnement incident ($h\nu_i$).

Ainsi, le décalage Raman (Raman shift = $h(\nu_1 - \nu_0)$) correspond à l'absorption IR d'un rayonnement de même fréquence.

Exemple :

Spectre infrarouge et Raman d'ester méthylique d'acide oléique. Le spectre FTIR est affiché en transmittance.



Deux types de spectroscopies possèdent la même échelle d'énergie (ou fréquence) et peuvent être directement comparées, car une même vibration possédera la même fréquence.

V.4.5. Intensité Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé :

$$\Delta \nu = \left| \nu_{incident} - \nu_{diffusé} \right| \dots \dots \dots (V.6)$$

Si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'ondes. Le nombre d'ondes ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \dots \dots \dots (V.7)$$

Avec :

$\bar{\nu}$: Nombre d'ondes (cm^{-1}).

λ : Longueur d'onde de la radiation (cm).

ν : Fréquence de la radiation (Hz).

c : Vitesse de la lumière dans le vide.

V.4.6. Aspect théorique

Théoriquement, on peut écrire le rapport des intensités de la diffusion stokes et Anti-stokes, qui sont proportionnelles à la population du niveau de départ. Estimons le rapport entre les intensités des rais stokes et anti-stokes, sachant que :

$$\begin{cases} I_{\text{stokes}} \approx N_0 \\ I_{\text{anti-stokes}} \approx N_\nu \end{cases} \dots\dots\dots(V.7)$$

Avec :

$$N_\nu = N_0 e^{-\left(\frac{E_\nu - E_0}{kT}\right)} \dots\dots\dots(V.8)$$

$$\frac{I_{\text{stokes}}}{I_{\text{anti-stokes}}} \approx \frac{N_0}{N_\nu} = \frac{N_0}{N_0 e^{-\left(\frac{E_\nu - E_0}{kT}\right)}} \approx e^{\left(\frac{E_\nu - E_0}{kT}\right)} = e^{\frac{h \cdot \Delta \bar{\nu}}{kT}} \dots\dots\dots(V.9)$$

- On voit donc que les raies anti-stokes seront toujours moins intenses que les raies stokes correspondantes.
- Elles deviennent inobservables dès que $\Delta \nu$ devient important et/ou que la température s'abaisse.
- La mesure de leur rapport permet de déterminer la température d'un échantillon sous l'impact des faisceaux laser.

Suivant la théorie de Placzek, l'intensité d'une raie Raman diffusée à angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante :

$$I = K \frac{(\nu_0 + \nu_{\text{Raman}})^4}{\nu_{\text{Raman}}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp\left(-\frac{h \cdot \nu}{kT}\right)} \times [45(\alpha'_s) + 13(\alpha'_a)]^2 \dots\dots\dots(V.9)$$

Où :

N : Nombre de molécules diffusantes.

I_0 : Intensité de la raie excitatrice,

α'_s et α'_a : Sont les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

Ceci veut dire que l'intensité d'une raie Raman est :

- D'autant plus intense que la longueur d'onde de la raie d'excitation est courte.
- Proportionnelle à l'intensité de cette raie excitatrice.
- Proportionnelle au nombre de molécules diffusantes, vues par le spectromètre.
- Proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité produite lors de la vibration.

V.4.7. Règle d'exclusion mutuelle

Certaines vibrations seront uniquement actives en infrarouge et d'autres uniquement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle). D'autres seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Les deux techniques donnent une signature vibrationnelle complète de l'analyte.

V.5. Différents effets RAMAN

V.5.1. Effet Raman classique :

L'état virtuel correspond à une énergie intermédiaire entre celles de l'état fondamental et le premier état électronique excité.

V.5.2. Effet Raman de prérésonance :

L'état virtuel correspond à une énergie voisine de l'énergie du premier état électronique excité avec $E_v < E_1$.

V.5.3. Effet Raman de résonance:

L'état virtuel correspond à une énergie voisine de l'énergie du premier état électronique excité avec $E_v > E_1$.

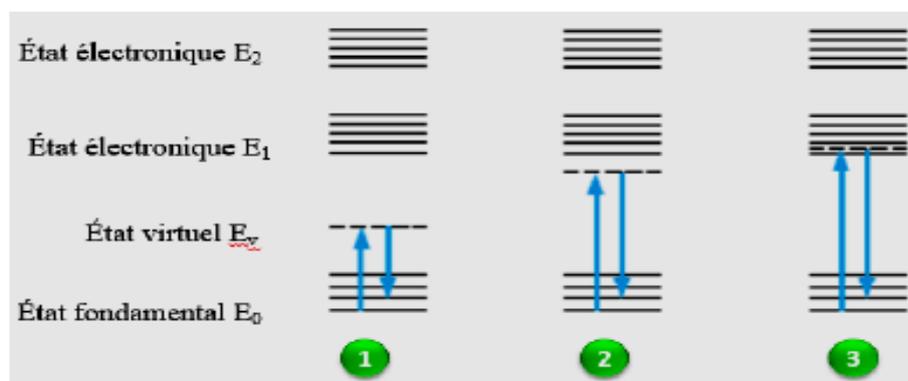


Fig.V.3 : Les différents états électroniques correspondent l'énergie voisine.

V.6.Appareillage :

Les éléments de base formant un spectromètre Raman sont représentés *figure (V.4)* et explicités par la suite.

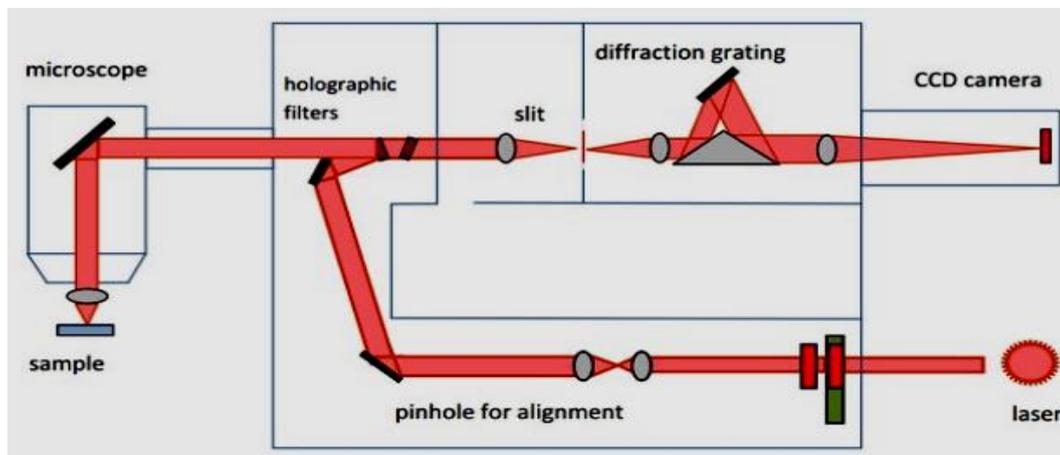


Fig.V.4 :Présente le schéma d'un appareillage typique utilisé en spectroscopie Raman.

V.6.1.Source laser :

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse.

Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau passe ensuite par un polariseur placé à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

V.6.2.Microscope :

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

V.6.3.Filtre de réjection :

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch"ou "edge"est utilisé pour séparer le signal d'intérêt du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

V.6.4.Monochromateur :

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spécialement la lumière. Un miroir prismatique

dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, 2600 ou 3600 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente). Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur. Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh).

V.6.5.Détecteur :

Il existe deux types de détecteurs sur le marché : CCD ou InGaAs selon la gamme de longueurs d'onde que l'on souhaite analyser.

- Détecteur CCD (Charge Coupled Device) : il s'agit d'un détecteur multi canal permettant de recueillir simultanément des informations spatiale et spectrale concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1 μ m.
- Détecteur InGaAs (monocanal) : il s'agit d'un détecteur spécialement conçu pour l'IR. Il présente un rapport signal/bruit meilleur qu'un détecteur CCD, mais une résolution moindre.

V.7.Spectromètre Raman à transformée de Fourier :

Le spectromètre Raman à transformée de Fourier, plus récent, permet la séparation des rayonnements. En effet, il faut avant tout enlever le bruit de fond dû à la fluorescence, qui masque les signaux intéressants. La fluorescence provient de l'échantillon ou de ses impuretés.

Par exemple, pour un flux de 10 millions de photons, seul 1 sera diffusé par effet Raman, alors que pour des impuretés, 10 photons proviendront de la fluorescence.

Donc des impuretés très fluorescentes ou un échantillon moyennement fluorescent peuvent causer un bruit de fond important. On a d'abord pensé à utiliser les lasers Nd-YAG, émettant à 1,06 μ m, c'est-à-dire au-dessous du seuil d'apparition de la fluorescence, mais par cette méthode, la section efficace (ou probabilité de diffusion) de lumière diffusée par effet Raman diminue considérablement par rapport à l'utilisation d'un autre laser. De plus, on manque de détecteurs efficaces comme un photomultiplicateur dans ce domaine de longueur d'onde.

V.8.Avantages du spectre RAMAN sur le spectre infrarouge :

Les avantages de la spectroscopie Raman sont résumés ci-dessous :

- Méthode non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Facile à mettre en œuvre.
- La nature des échantillons (solides, liquides, ou gaz) n'intervient pas. De plus, elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillons (1 μg).
- Utilisable dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesures in situ.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à $1\mu\text{m}^3$).
- Elle permet de travailler en milieu hostile, notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).
- Certains modes sont actifs en Raman et pas en Infrarouge Le spectre RAMAN se trouve dans une région spectrale (le visible ou l'ultraviolet) plus facile à étudier. En fait, on peut le placer dans la région spectrale que l'on veut.

V.9.Inconvénients du spectre RAMAN

- A priori, toutes les molécules sont susceptibles à l'effet Raman. Toutefois, les limites de la sensibilité (liées à la dispersion des spectrographes utilisés dans le visible) et dans la précision des observations reliées à cet effet entraînent un nombre d'applications plus restreint.
- Expérimentalement, on observe de grandes difficultés dans la mesure d'intensité des raies. Comme celles-ci donnent accès à des informations sur la concentration des espèces, on conçoit que l'effet Raman ne constitue pas une approche généralisée ayant cet objectif.
- Structure de rotation difficile à obtenir, ceci étant dû à la présence d'une forte diffusion Rayleigh et aux caractéristiques des sources lumineuses utilisées, bien
- que l'introduction de sources lasers monochromatiques a permis d'accroître sensiblement les performances des appareils Raman.

V.10. Domaines d'application de la spectroscopie Raman:

Les nombreux développements instrumentaux ont permis depuis une vingtaine d'années une renaissance de la spectrométrie Raman qui, complémentaire de l'infrarouge au niveau conceptuel, l'est aussi au niveau des applications. Les exemples traités dans la littérature montrent qu'elle est susceptible de très nombreuses applications, parmi lesquelles on note :

La Détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.).

- La Configuration (cis, Trans.) tacticité pour les polymères.
- La Conformation (arrangement planaire, en hélice á, â, ... etc. en feuillets) : domaine de la biologie.
- La Détermination de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire (modes à basses fréquences) pour les polymères.
- L'Etude des forces intra et intermoléculaires (liaison hydrogène).
- L'Etude de l'orientation des molécules (polarisation).
- Les Analyses de traces.
- Les Analyses quantitatives.

Exercices corrigés

Exercice 01 :

Dans une expérience, le rayonnement diffusé de manière inélastique (Raman) à partir d'un échantillon de toluène a été collecté.

La source laser était par un laser argon-ion utilisant la longueur d'onde d'émission de 488,0 nm. Les pics dans les spectres correspondent à la diffusion Raman (Stokes).

1. Calculez la fréquence de vibration approximative.
2. Calculer la fréquence lumineuse en cm^{-1} correspondant aux lignes laser Ar (488,0 nm) et He Ne (632,8 nm).
3. Calculez la longueur d'onde de la lumière diffusée à laquelle on s'attend à observer les pics Raman décalés de Stokes et Anti-Stokes pour les résonances CH (2950 cm^{-1}).

Remarque: $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10^7 / \lambda \text{ (nm)}$.

Corrigé

1. La fréquence de vibration approximative :

$$\nu = \frac{10^7}{495} - \frac{10^7}{523} = 1082 \text{ cm}^{-1}$$

2. la fréquence lumineuse en cm^{-1} correspondant aux lignes laser Ar (488,0 nm) et He Ne (632,8 nm).

$$\nu = \frac{10^7}{488} = 20492 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Bleu-Vert}$$

$$\nu = \frac{10^7}{632.8} = 15803 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Rouge}$$

3. la longueur d'onde de la lumière diffusée à laquelle on s'attend à observer les pics Raman décalés de Stokes et Anti-Stokes pour les résonances CH (2950 cm^{-1}).

$$\lambda = \frac{10^7}{\frac{10^7}{495} - 2950} = 580 \text{ nm} \quad \text{Stokes}$$

$$\lambda = \frac{10^7}{\frac{10^7}{495} + 2950} = 432 \text{ nm} \quad \text{Anti-Stokes}$$

Exercice 02:

Si l'excitation d'un laser à 623,8 nm à :

- a)- Quelle fréquence (en cm^{-1})
- b)- Quelle longueur d'onde (en nm)

Vous observer le rayonnement diffusé Raman (Stokes) à partir d'un mode vibrationnel à 1750 cm^{-1} ?

Remarque: $\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^7 / \lambda (\text{nm})$

Corrigé

Le rayonnement diffusé Raman (Stokes) à partir d'un mode vibrationnel à 1750 cm^{-1} observé :

a)- en fréquence : $\nu = \frac{10^7}{623,8} = 15803 \text{ cm}^{-1}$

b)- Longueur d'onde : $\lambda = \frac{10^7}{\frac{10^7}{623.8} - 1750} = 712 \text{ nm Stokes}$

Exercice 03:

En se référant aux spectres de diffusion FTIR et Raman superposés, pourquoi les modes basse fréquence sont-ils plus facilement observables dans le Raman que dans les spectres d'absorption IR? Quel spectre a une résolution spectrale plus élevée?

Corrigé

Le FTIR donne normalement une résolution plus élevée - les interféromètres sont bons pour cela et Raman utilise des décalages de la lumière visible qui doivent être mesurés à très haute résolution afin d'obtenir une résolution modérée en cm^{-1} .

Exercice 04:

Lequel des lasers suivants donneraient les meilleurs résultats lors de la mesure de signaux Raman faibles, et de combien approximativement?

- a)- Ligne d'argon verte (514,5 nm) vs ligne d'argon bleu (488 nm).
- b)- fondamental YAG (1064 nm) vs diode laser (785 nm).

Corrigé

a)- $\wp = \frac{514.5^4}{488^4} = 1.24$;

b)- $\wp = \frac{1064^4}{758^4} = 3.37$

Chapitre VI :

***Résonance magnétique
nucléaire (RMN)***

VI.1.Introduction :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant d'identifier la structure de composés (liquide ou solide), de caractériser leur enchaînement atomique, et d'obtenir des informations sur l'environnement (nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Cette méthode d'analyse est puissante et très performante, utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Le phénomène de RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par des noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique. La RMN est devenue aujourd'hui un outil indispensable et incomparable et elle s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul. Un nucléide quelconque ${}^A_Z X$ a un nombre de spin I non nul si les nombres Z (nombre de protons) et A (nombre de masse) ne sont pas tous les deux pairs.

Exemple :

${}^1_1 H$ (A = 1, Z = 1) abondance isotopique 99,98%

${}^{19}_9 F$ (A = 19, Z = 9) abondance isotopique 100%

Ces deux noyaux (1H et ${}^{19}F$) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée, ils sont facilement détectable en RMN.

Par contre ${}^{13}_6 C$ (A = 13, Z = 6) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone.

Le ${}^{12}_6 C$ a un spin nucléaire I=0 ne donne aucun signal en RMN.

VI.1.1. Historique :

Les premières expériences de RMN ont été conduites à la fin de l'année 1945 par deux équipes américaines. Les premiers résultats furent publiés dans les premiers mois de 1946 par Edward M. Purcell et Félix Bloch. Leurs travaux leur valurent conjointement le Prix Nobel de Physique en 1952.

C'est seulement au début des années 1970 que la méthode RMN prit son essor grâce aux travaux du suisse Richard R. Ernst (Prix Nobel de Chimie en 1991).

Aujourd'hui, la technique RMN est devenue un outil très précieux du diagnostic médical des tissus. Les examens pratiqués sont des examens par IRM, ou Imagerie par Résonance Magnétique, sigle permettant de « masquer » le mot Nucléaire auprès du grand public...

Cette présentation de la RMN est rapide et nécessairement incomplète. Nous dirons simplement que la RMN est bien l'expérience de physique qui a révolutionné l'analyse chimique.

VI.2.Principes généraux de la RMN :

VI.2.1.Définition :

La **résonance magnétique nucléaire (RMN)** est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous dit **dans quel type d'environnement** ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une molécule.

VI.2.2. Le spin nucléaire :

Un noyau est observable par R.M.N. s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul.

Le spin a été introduit pour rendre compte de la structure fine du spectre de l'hydrogène. Même en l'absence de perturbations extérieures, on observe une ou plusieurs transitions d'énergies très voisines alors que la théorie ne tenant compte que des nombres quantiques n , l et m ne permet de prévoir qu'une seule énergie de transition.

- n : nombre quantique principal.
- l : nombre quantique azimutal (tel que $l < n-1$ ou $l = n-1$).
- m : nombre quantique magnétique (tel que $-l < m < l$ ou $m = l$ ou $m = -l$).

Valeurs	Nombre quantique	Signification
n (1, 2...)	principal	désigne les couches K, L, M, N...
l (0, 1, ..., n-1)	azimutal	définit les sous-couches s, p, d...
ml (-l, ..., l-1, l)	magnétique	définit la partie angulaire de l'orbitale
ms (-1/2, +1/2)	magnétique de spin	définit " l'état de spin "

Le noyau de l'atome d'hydrogène est constitué d'un seul proton. Son spin I (dit spin nucléaire) est égal à celui du proton, $I = 1/2$ ce qui correspond à deux valeurs du nombre magnétique de spin $ms = \pm 1/2$. Pour des atomes plus lourds que l'hydrogène, le spin nucléaire I peut avoir une valeur multiple de $1/2$ ou peut être nul (cas des noyaux pour lesquels A et Z sont pairs).

VI.2.3. Les états quantiques magnétiques de spin :

Pour une particule ou un noyau placé dans un champ magnétique, les états de spin sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent prendre qu'un nombre précis de valeurs qui sont définies par un nombre quantique magnétique de spin ms . Les valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin d'une particule ou d'un noyau de spin égal à I sont

$$ms = -I, -I+1, \dots, 0, \dots, I-1, I.$$

Le nombre d'états stationnaires distincts est donc égal à $2I+1$.

Exemple :

Pour un noyau dépourvu de spin, donc $I=0$, tels que ^{12}C et ^{16}O , il n'y a qu'un seul état stationnaire possible. Dans ce cas, la R.M.N. n'est pas applicable.

Pour les particules et noyaux de spin $I=1/2$, tels que l'électron, le proton ^1H , les noyaux ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P , il y a deux états stationnaires possibles qui correspondent aux deux valeurs du nombre quantique magnétique de spin $ms = +1/2$ et $ms = -1/2$. C'est la situation idéale pour l'étude en R.M.N.

Pour les noyaux de spin $I=1$, tels que celui du deutérium ^2H ou le lithium ^6Li , les valeurs possibles de ms sont $-1, 0$ et $+1$. Il y a donc trois états stationnaires distincts. Ainsi, pour les deux noyaux fondamentaux de la chimie organique, ^{12}C , ^{16}O , faute de spin nucléaire ($I=0$), nous ne pourrions observer de phénomène de RMN. Ces deux atomes ont cependant des isotopes naturels ayant un spin nucléaire non nul.

VI.2.4. Propriétés magnétiques du noyau atomique

Pour un noyau donné avec un spin I non nul, il existe $2I+1$ orientations différentes du moment angulaire ou du dipôle magnétique dans un champ magnétique statique.

$$N_{n\text{-Zeeman}} = 2I + 1 \dots \dots \dots (VI.1)$$

$N_{n\text{-zeeman}}$: Nombre de niveaux Zeeman.

Séparation entre les niveaux Zeeman :

$$\Delta E = h\nu_0 = \frac{\mu \cdot B_0}{I} \dots \dots \dots (VI.2)$$

Ou :

$$\mu = \frac{\gamma \cdot I \cdot h}{2\pi} \dots \dots \dots (VI.3)$$

μ : moment magnétique nucléaire.

γ : est appelé rapport gyromagnétique du noyau. Pour le proton :

$$\gamma = 2,675221 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}.$$

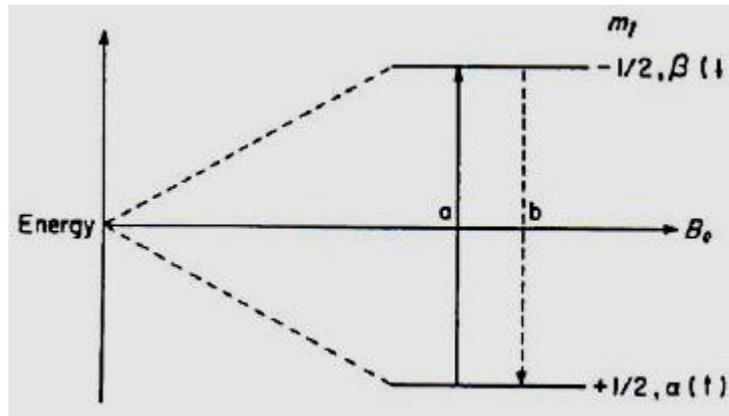


Fig.VI.1 : Schéma énergétique d'un spin nucléaire.

VI.2.5. Description d'une population de noyaux plongés dans un champ magnétique

Supposons qu'on applique un champ magnétique H_0 à un noyau se trouvant dans le vide: il se trouve ainsi soumis à une induction magnétique :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \cdot \vec{H}_0 \dots \dots \dots (VI.4)$$

Où : $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \cdot H \cdot m^{-1}$ représente la perméabilité magnétique du vide. On doit alors admettre l'existence d'un paramagnétisme nucléaire, c'est à dire qu'une aimantation due aux noyaux apparaît dans la même direction et dans le même sens que B_0 . Pour tenter d'expliquer le phénomène de RMN, on va élaborer un modèle à travers deux approches successives, tout d'abord énergétique puis cinétique.

VI.2.6. Interaction du spin nucléaire I avec un champ magnétique statique B_0

Le noyau étant soumis à un champ magnétique d'induction \vec{B}_0 , on considère, comme on le fait en physique classique, qu'il y a interaction entre ce champ et le moment magnétique μ du noyau; cette interaction est caractérisée par une énergie de couplage E égale au produit scalaire :

$$E = -\mu \cdot \vec{B}_0 \dots \dots \dots (VI.5)$$

En choisissant un axe Oz de même direction que \vec{B}_0 mais de sens opposé, on est amené à admettre, pour interpréter les faits expérimentaux, que la projection \bar{I}_z de \vec{I} sur cet axe, direction qui vient d'être privilégiée dans l'espace, ne peut prendre que $(2I + 1)$ valeurs.

$$\bar{\mu}_z = \gamma \cdot \bar{I}_z \dots\dots\dots(VI.6)$$

Il en est bien sûr de même de la projection $\bar{\mu}_z$ de $\vec{\mu}$ sur Oz : en effet :

$$E = -\gamma \cdot \bar{I}_z \cdot B_0 \dots\dots\dots(VI.7)$$

En conséquence, l'énergie :

Ne peut également prendre que $(2I + 1)$ valeurs.

Le fait d'avoir privilégié une direction de l'espace en imposant le champ \vec{H}_0 a levé la dégénérescence en énergie des différents états de spin : avec la convention choisie, cette énergie est positive si \bar{I}_z est positif, c'est-à-dire si \vec{I} se projette dans le même sens que Oz , ou encore dans le sens opposé à \vec{B}_0 .

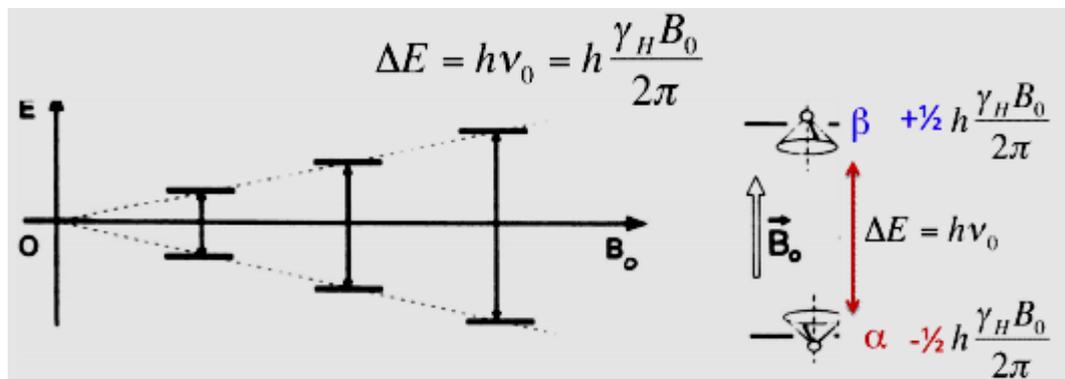


Fig.VI.2 : Niveaux d'énergies d'un noyau de spin 1/2 dans un champ magnétique extérieur B_0

VI.2.7. Populations de spins et aimantation macroscopique :

Les noyaux possédant un spin se comportent comme des aimants : lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique H_0 , ils peuvent s'orienter parallèlement // à H_0 ou anti // à H_0 .

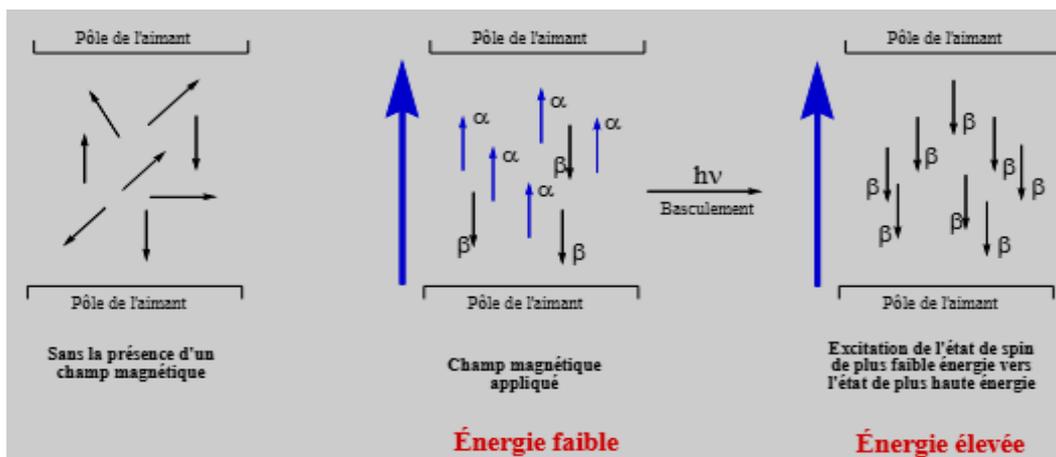


Figure VI.3. Orientations des noyaux dans un champ magnétique appliqué et excitation des noyaux d'un état de spin d'énergie faible à celui d'une énergie élevée.

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

- Le niveau α de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.
- Le niveau β d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.

La différence d'énergie entre les deux états de spin dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué ; plus le champ est intense, plus la différence d'énergie sera grande, tel que présenté à **la figure VI.4.**

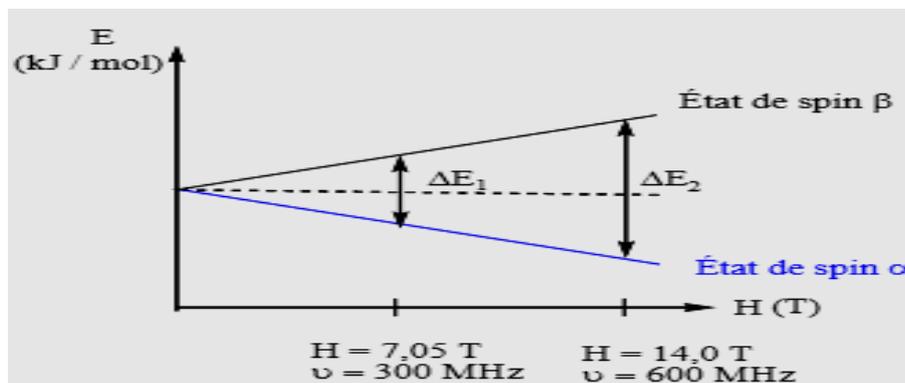


Figure VI.4. Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Dans cette image, E représente l'énergie des états de spin (kJ/mol) et H représente la puissance du champ magnétique extérieur de l'appareil RMN (en tesla).

- Le niveau α est plus peuplé que le niveau β .
- Pour observer un signal, il faut peupler le niveau β .

Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance. Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

VI.2.8. Interaction entre noyaux et rayonnement électromagnétique

L'énergie d'une onde de radiofréquence ν_0 peut être absorbée par des noyaux soumis à une induction magnétique \vec{B}_0 dès lors qu'est satisfaite la condition : $\nu_0 = \gamma \cdot B_0$ ou $\omega_0 = \gamma \cdot B_0$, ce qui revient au même, si $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ représente la pulsation – ou vitesse angulaire – associée à cette onde. On vient d'écrire ici la condition de résonance et, comme vu précédemment, la vitesse angulaire ω_0 est identique à celle qui est associée au mouvement de précession des moments de spin nucléaires.

Lorsque cette condition est réalisée, des noyaux absorbent l'énergie fournie par l'onde de radiofréquence ν_0 et passent de l'état de spin β à l'état de spin α ; de ce fait, l'aimantation selon l'axe Oz diminue de sa valeur initiale M_0 , à l'état d'équilibre, à une valeur M_z , alors qu'apparaît en même temps une aimantation xy M dans le plan xOy . Il semblerait qu'en quelque sorte M_0 bascule de la direction Oz vers le plan qui lui est orthogonal.

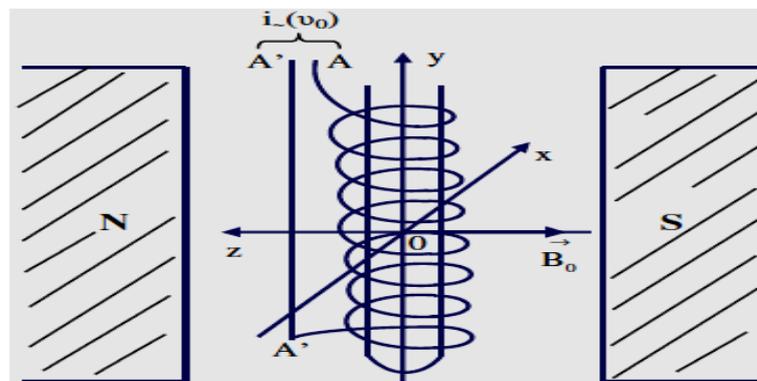


Fig. VI.5 : Dispositif expérimental permettant d'enregistrer le signal de résonance magnétique nucléaire (Spectromètre de RMN)

VI.3. Signal RMN et séquence de mesure

Dans une expérience de RMN, la procédure pour mesurer les deux temps caractéristiques de relaxation de l'aimantation est dépendante des instruments expérimentaux.

$\omega_l = \gamma_l \cdot H_0 \dots \dots \dots (VI.8)$

En outre de l'aimant qui génère le champ \vec{H}_0 , nous avons également besoin d'une bobine (ou résonateur), placée dans le plan $x y$, qui permet à la fois de produire les impulsions r_f , mais aussi de détecter le signal, réponse du système à la perturbation. Dans l'approche qui suit, on suppose que les impulsions émises par la bobine ont une forme carrée et que leur durée τ est beaucoup plus petite que T_1 et T_2 de manière à pouvoir négliger la relaxation du système lorsque le champ \vec{H}_1 est allumé. A partir de maintenant, les fréquences sont exprimées par leur module (par exemple

VI.3.1.Signal RMN :

A chaque fois que l'aimantation est éloignée de sa position d'équilibre le long de \hat{z} , il est possible de recueillir un signal RMN. En effet, ce dernier est généré par la composante transverse \vec{M}_{xy} : comme vu plus haut, dans son mouvement de précession à la fréquence ω_l autour de \vec{H}_0 , l'amplitude de \vec{M}_{xy} diminue exponentiellement induisant dans la bobine, en accord avec les lois de Faraday et Lenz, une force électromotrice (*fem*) alternée à la fréquence de Larmor. Avec $S(t)$ le signal, on a :

$$S(t) = fem = \frac{d\phi_M}{dt} \dots\dots\dots(VI.9)$$

Où : ϕ_M : est le flux de champ magnétique.

Le signal recueilli de cette manière est appelé FID (Free Induction Decay). Par le principe de réciprocité, il est possible d'exprimer l'équation (VI.9) en fonction de l'aimantation de l'échantillon (supposée dépendre de sa localisation spatiale), et du dit champ magnétique de réception de la bobine $\vec{B}_{rec}(\vec{r})$.

$$S(t) = fem = -\frac{d}{dt} \int_{sample} \vec{M}(\vec{r}, t) \cdot \vec{B}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots\dots(VI.10)$$

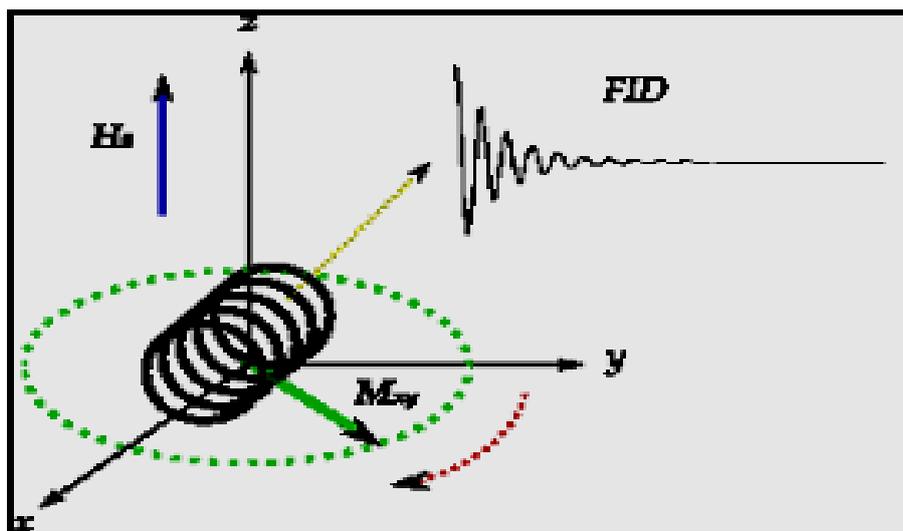


Fig.VI.4 : Induction de la fem dans la bobine et signal de FID

VI.3.2. Détection et transformée de Fourier

Si on supprime le champ \vec{H} , le vecteur \vec{M} a tendance à revenir à sa position initiale c'est à dire colinéaire à l'axe Oz . Sa composante M_y se déphase et tend alors vers 0, de même pour M_x , tandis que M_z croît. Cette décroissance de M_y se fait de façon exponentielle et engendre un courant induit dans une bobine située sur l'axe Oy .

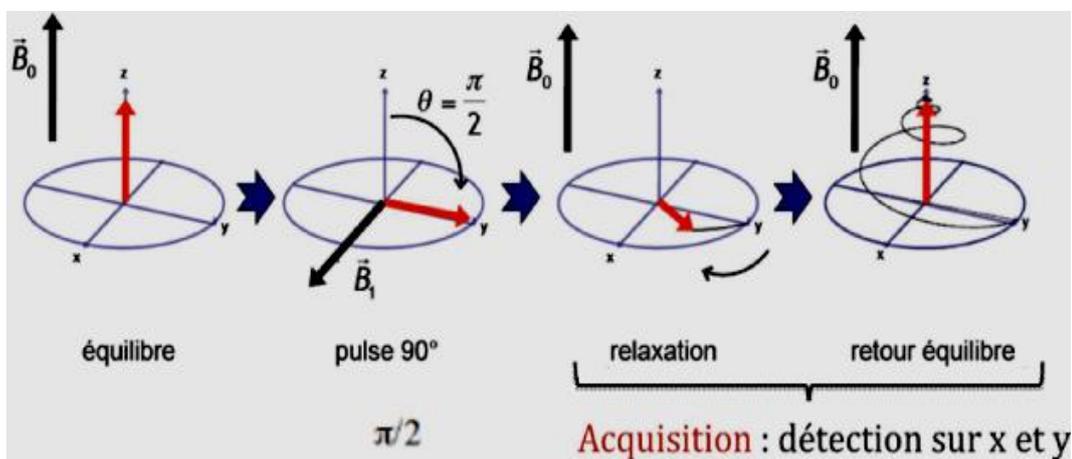


Fig.VI.5 : illustration schématique de la dynamique de spin.

Une fois amplifié, le signal induit capté par la bobine est appelé FID (Free Induction Decay) ou encore signal de précession libre. Le signal FID représente un ensemble de sinusoïdes amorties en fonction du temps. La transformée de Fourier du signal HD permet de rendre compréhensible le signal. On obtient ainsi un signal fonction de la fréquence représentant le spectre RMN final.

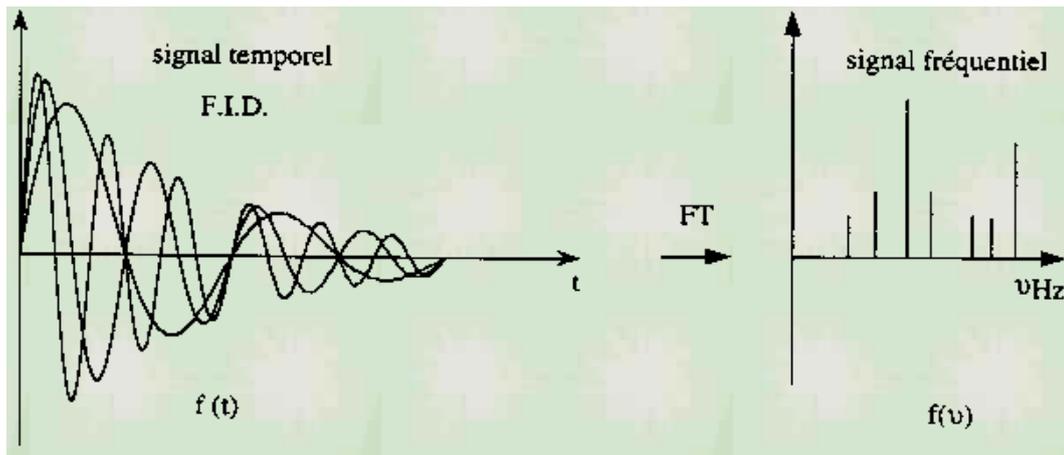


Fig.VI.6 : La transformée de Fourier du signal HD fonction de la fréquence représentant le spectre RMN final.

L'expression mathématique de la transformée de Fourier est :

$$f(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} dt \dots \dots \dots (VI.12)$$

VI.3.3.Étude du signal de résonance : Équations de BLOCH.

Le mouvement du moment macroscopique $\vec{M}(M_x, M_y, M_z)$, en présence des champs \vec{H}_0 et \vec{H}_1 , obéit à une équation du type :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \cdot \left[\left(\vec{M} \wedge \vec{H}_0 \right) + \left(\vec{M} \wedge \vec{H}_1 \right) \right] \dots \dots \dots (VI.13)$$

En décomposant suivant les trois axes et en ajoutant les termes de relaxation, on obtient les trois équations de BLOCH :

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} + \gamma \cdot M_y \cdot H_0 + \gamma \cdot M_z \cdot H_1 \sin \omega t \dots \dots \dots (VI.13)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} - \gamma \cdot M_x \cdot H_0 + \gamma \cdot M_z \cdot H_1 \sin \omega t \dots \dots \dots (VI.14)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} - \gamma \cdot H_1 (M_y \cos \omega t + M_x \sin \omega t) \dots \dots \dots (VI.15)$$

Ces équations permettent de déterminer la répartition des différentes fréquences de résonance. Le signal qui représente l'absorption d'énergie est une courbe de Lorentz.

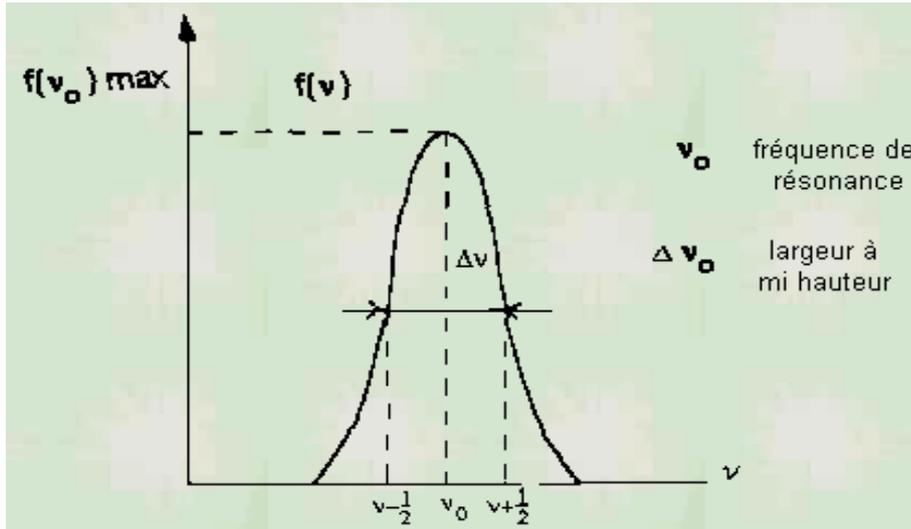


Fig.VI.7 : la partie réelle du signal de précession libre (FID), après la transformée de Fourier.

La fonction $f(n)$ s'exprime par :

$$f(\nu) = \frac{K}{1 + 4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2 T_2^2} \dots\dots\dots(VI.16)$$

Avec K constante.

Si $\nu = \nu_0$, alors $f(\nu_0) = K$; donc : $\frac{f(\nu_0)}{2} = \frac{K}{2} = \text{équation.(VI.16) avec :}$

$$\frac{\Delta\nu}{2} = \nu_0 - \nu_{1/2} \dots\dots\dots(VI.17)$$

On a :

$$1 + 4\pi^2 \left(\frac{\Delta\nu}{2} \right)^2 T_2^2 = 2 \dots\dots\dots(VI.18)$$

$$\text{D'où : } \Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2}$$

En réalité, si on tient compte de l'inhomogénéité du champ \vec{H}_0 , on a $\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2^*}$

Avec :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \cdot \Delta H_0}{2\pi} \dots\dots\dots(VI.19)$$

T^* : est le temps de relaxation effectif.

D'où :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} + \frac{\gamma \cdot \Delta H_0}{2\pi} \dots\dots\dots(VI.20)$$

Cette relation montre que pour avoir une raie fine ($\Delta\nu$ petit), c'est-à-dire avoir la meilleure résolution possible, il faut que le temps de relaxation spin-spin T_2 soit le plus grand possible, et que le champ \vec{H}_0 soit le plus homogène possible ($\Delta H_0 \neq 0$).

VI.4. Analyser un spectre RMN

Sur un spectre RMN, on observe des signaux dont on analyse :

- La position (définie par le déplacement chimique δ).
- La forme (par le nombre de spectre).
- L'intensité (la distance (couplage scalaire J) entre les raies).

Ces données traduisent directement le voisinage électronique des noyaux étudiés et seront expliquées en détail dans les chapitres suivants.

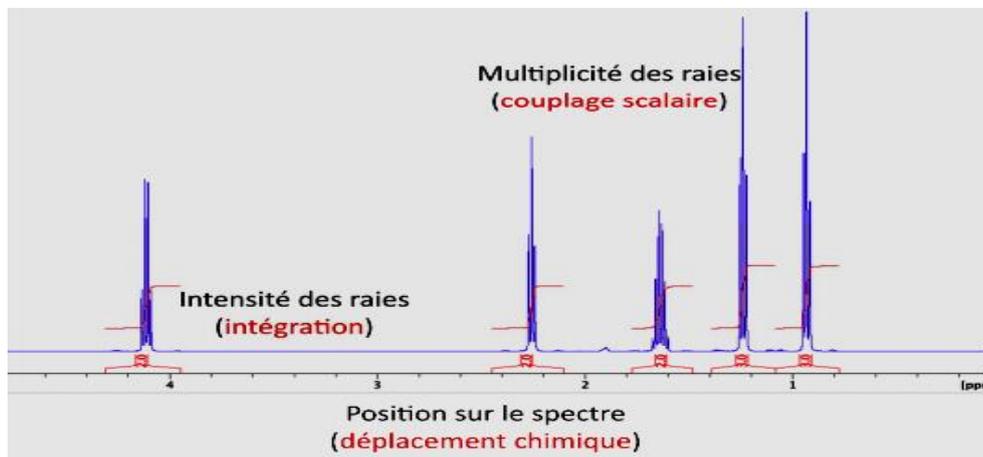


Fig. VI.8 : Analyse d'un spectre RMN

VI.4.1. Intensité des raies :

L'intensité des raies correspond à la mesure de l'aimantation macroscopique M_0 , proportionnelle à la distribution des populations n_α et n_β :

$$M_0 \propto \frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/kT} \dots\dots\dots(VI.21)$$

Cette distribution dépend directement de l'énergie entre les différents états d'énergie, elle-même directement proportionnelle au champ magnétique externe B_0 et au rapport gyromagnétique γ du noyau étudié.

$$\Delta E = h\nu_0 = h \cdot \frac{\gamma_H \cdot B_0}{2\pi} \dots\dots\dots(VI.22)$$

la fréquence du spectromètre (fréquence nominale du proton) est donc d'autant plus élevée que l'aimant est puissant.

Noyau	Spin I	Abondance naturelle (%)	U. obs. (MHz) ($B_0=2.3488T$)	Rapport gyromagnétique $\gamma [10^7 \cdot \text{rad} \cdot T^{-1} \cdot s^{-1}]$
^1H	1/2	99.98	100	26.7519

$B_0(T)$	2.35	7	11.4
$\nu_0(\text{MHz})$	100	300	500

Tableau VI.1 : caractéristiques des principaux noyaux

La première conséquence est que l'écart énergétique étant plus grand, la différence entre les populations de spin s'accroît: l'intensité de l'aimantation macroscopique M_0 est alors forte.

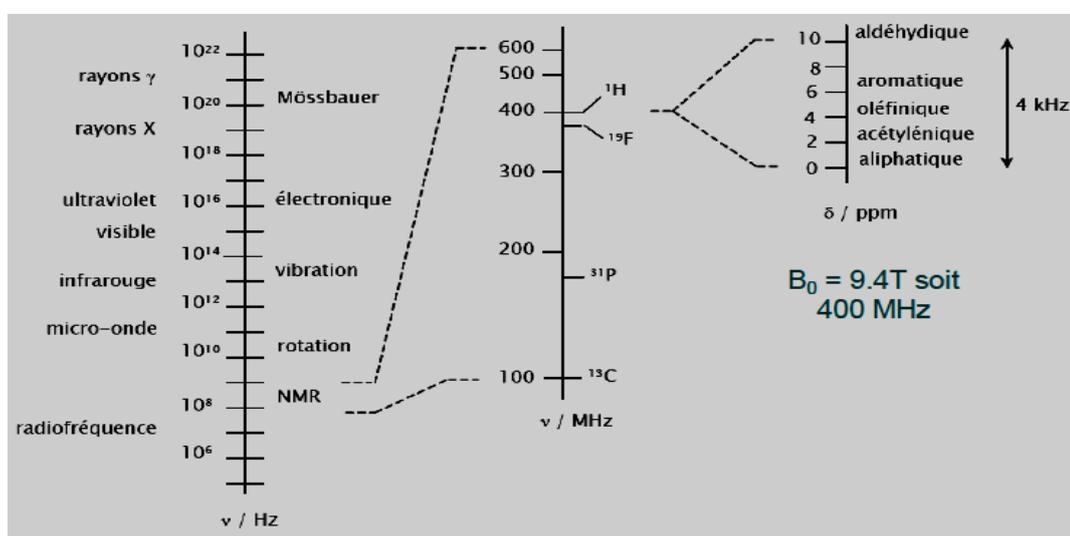


Fig. VI.9 : Spectre électromagnétique de quelques groupes fonctionnels

VI.4.2. Interprétation de la structure des pics

Le couplage décrit ci-dessus va modifier la physionomie des spectres en éclatant les pics. De quelle manière se réalise cet éclatement ? En fait, fondamentalement, si on considère le noyau A couplé à X, le pic découplé disparaît au profit de deux pics (un doublet) situés de part et d'autre à $\pm J_{AX}/2$ d'intensité deux fois moindre. Le noyau X a priori autant de chance d'être dans l'état de spin up que down.

Un tel système est noté AX. Tout ce développement est également valable pour la structure du pic de X du fait de la réciprocité du couplage. Que se passe-t-il alors si un autre noyau est couplé avec A ? Tout dépend de la nature du noyau. S'il s'agit d'un autre X, on observe un triplet avec les intensités 1,2,1 correspondant à la structure AX2 si le second noyau est différent de X, le premier doublet se dédouble en un doublet de

doublet ; cette structure est appelée *AMX*. Les raisonnements pour obtenir ces structures sont résumés sur le schéma suivant :

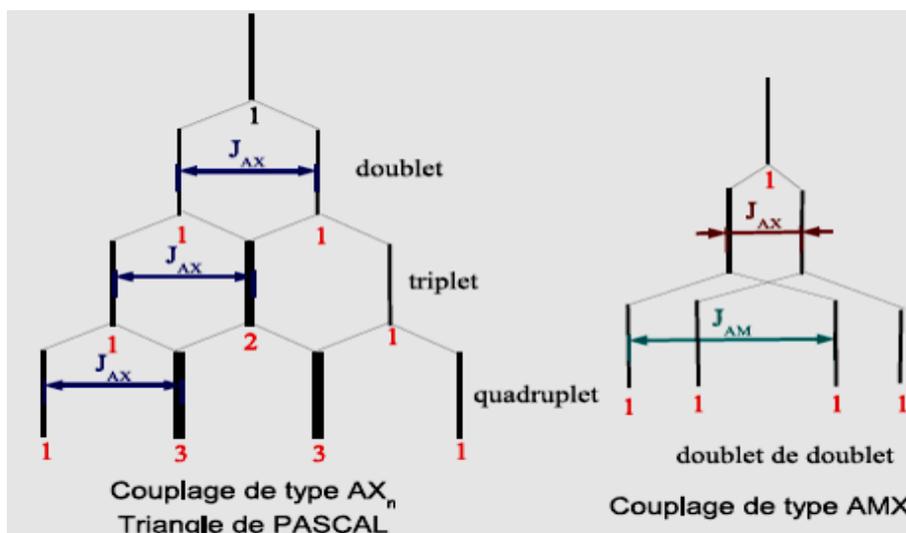


Fig.VI.10 : Couplage de type AX_n et couplage de type AMX

VI.4.3. Déplacement chimique :

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, on mesure le déplacement chimique.

Pour cela, on utilise une référence par rapport à laquelle les pics sont mesurés. La référence utilisée en RMN est le TMS : tétraméthyle silane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le TMS a plusieurs avantages :

- Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.
- Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.
- Inerte et volatil.

$$\text{Le déplacement chimique } \delta = \frac{(\nu - \nu_{TMS}) \text{ en Hz}}{\nu_{\text{appareil en MHz}}} \dots\dots\dots(V.23)$$

Son unité est le ppm (partie par million).

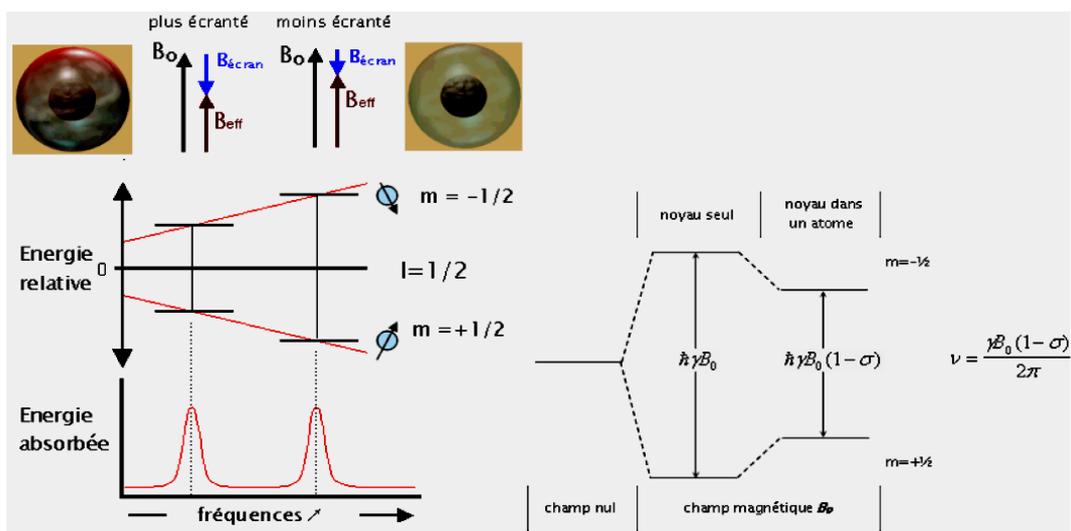


Fig.VI.11 : Niveaux d'énergie d'un noyau de spin 1/2. Modulation de la fréquence par la variation de la constante de blindage δ

VI.4.4. Blindage et déblindage :

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

- S'opposer au champ extérieur : le noyau est blindé, le champ extérieur doit être plus fort pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers la droite du spectre.
- S'ajouter au champ extérieur : le noyau est déblindé, il résonne vers les champs faibles (gauche du spectre).

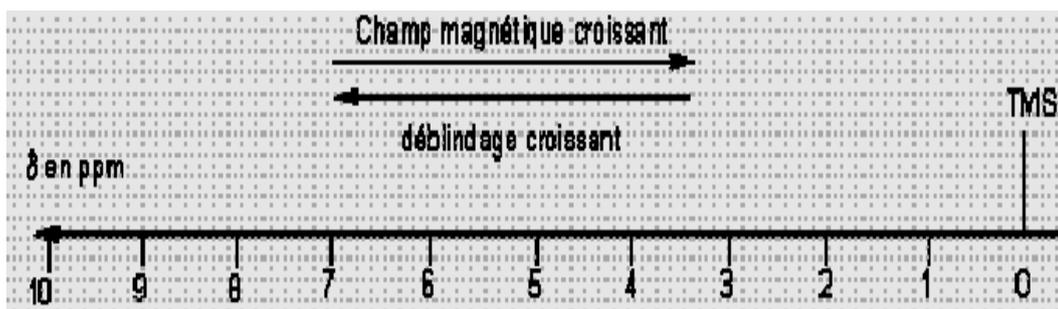


Fig.VI.12 : la relation entre le sens de champ magnétique par rapport le blindage et déblindage.

VI.4.5. Facteurs influençant δ :

VI.4.5.1. Effets électroniques :

Un effet électronique attracteur déblindé les protons, le signal se déplace vers les grands δ . Un effet électronique donneur blindé les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple :

$R-CH_2-R$	δ (1,2 - 1,4 ppm)	R : groupement alkyl donneur.
$R-CH_2-X$	δ (3,1 - 3,7 ppm)	X : halogène attracteur.

VI.4.5.2. Liaison hydrogène :

Est responsable de nombreux déblindages observés en RMN 1H . Les liaisons hydrogène intermoléculaires sont en général faibles et ne provoquent que de légers déblindages. Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

Par exemple (*figure VI.10*), les liaisons hydrogène entre molécules d'éthanol sont rompues quand la dilution dans CCl_4 augmente.

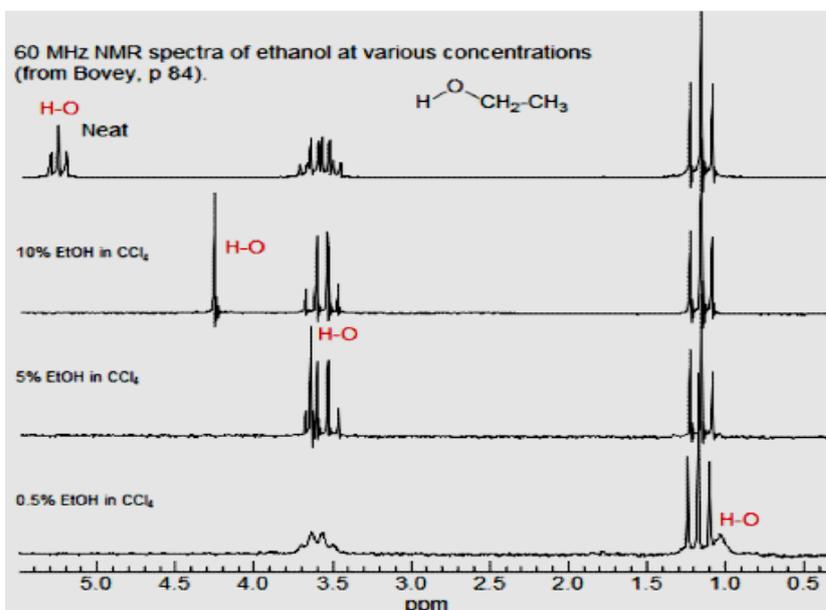
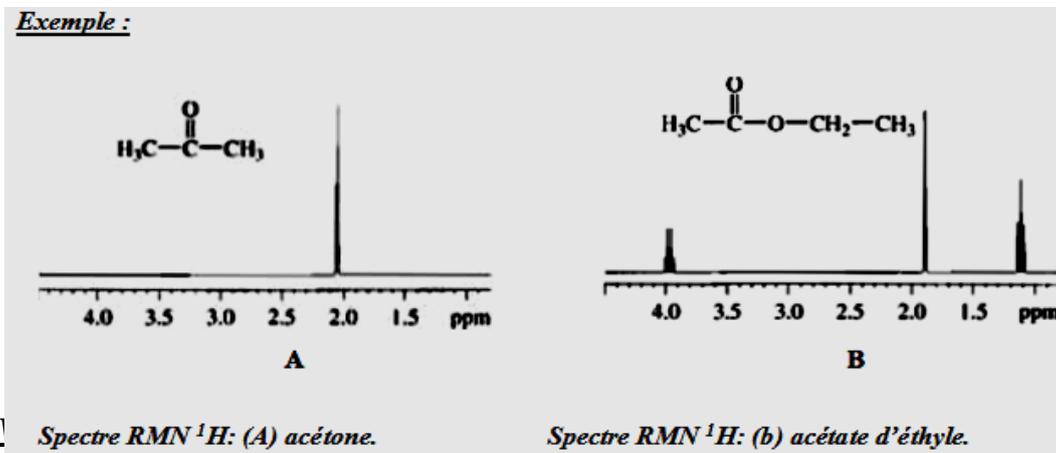


Fig. VI.13 : Déplacement chimique du proton de l'éthanol

VI.4.6. Hydrogènes équivalents :

Les protons chimiquement équivalents présentent le même signal au même déplacement chimique.

Exemple :



I.4.7. Intégration

L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause. En mesurant la surface sous un pic et en la comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic.

Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique qui trace une courbe d'intégration au dessus de chaque pic. Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont proportionnelles aux surfaces sous les pics.

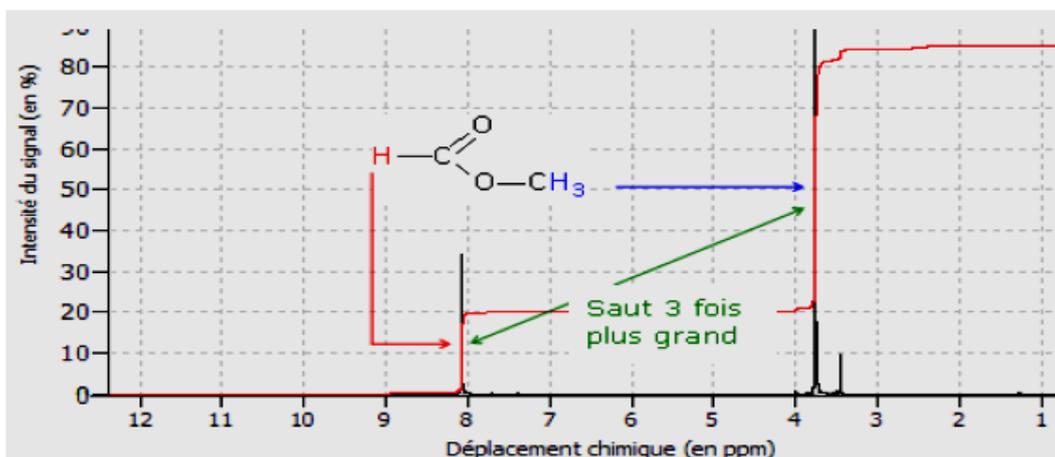


Fig.VI.14 : *Spectre RMN du formiate de méthyle.*

Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{Nombre d'hydrogène (associé à un pic)} = \frac{(\text{valeur de l'intégration du pic}) \times (\sum \text{des hydrogènes})}{\sum \text{des intégrations}} \dots\dots(V.24)$$

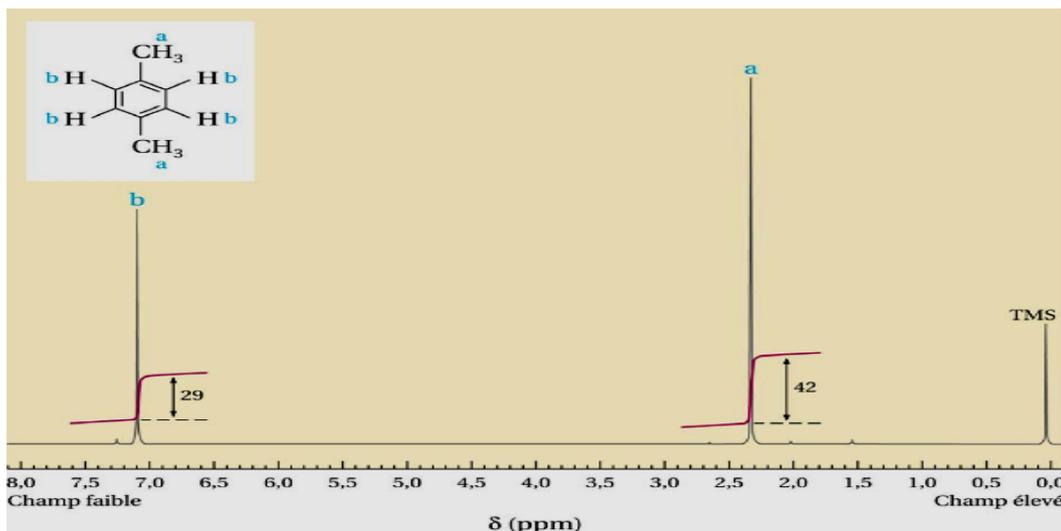


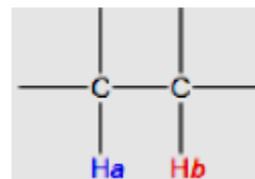
Fig.VI.15 : Spectre RMN ^1H du p-xylène (avec les intégrations).

VI.4.8. Couplage spin-spin

Lorsqu'un noyau de ^1H possède des noyaux ^1H dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les ^1H voisins.

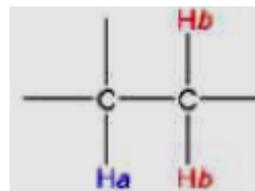
Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a un voisin non équivalent $^1\text{H}_b$:

- Le proton $^1\text{H}_a$ est affecté par le champ magnétique local induit par $^1\text{H}_b$ du à ses deux orientations.
- Le proton $^1\text{H}_a$ subit le champ magnétique $H_0 \pm h_{\text{local}}$: son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.



Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a deux voisins équivalents $^1\text{H}_b$:

Les deux noyaux H_b peuvent présenter les trois orientations suivantes :



États de spin



Les deux spins sont alignés avec un champ magnétique



Un seul spin est aligné avec un champ magnétique

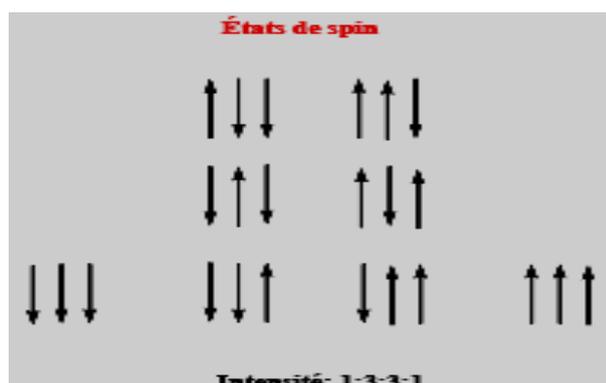


Les deux spins sont opposés au champ magnétique

Dans ce cas, le signal de $^1\text{H}_a$ sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a trois voisins équivalents $^1\text{H}_b$:

Dans ce cas les deux noyaux H_b peuvent avoir les orientations suivantes :



Le signal de H_a sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un quadruplet.

Règle n+1 : lorsqu'un noyau 1H possède n^1H voisins, son signal sera scindé en $n+1$ pics.

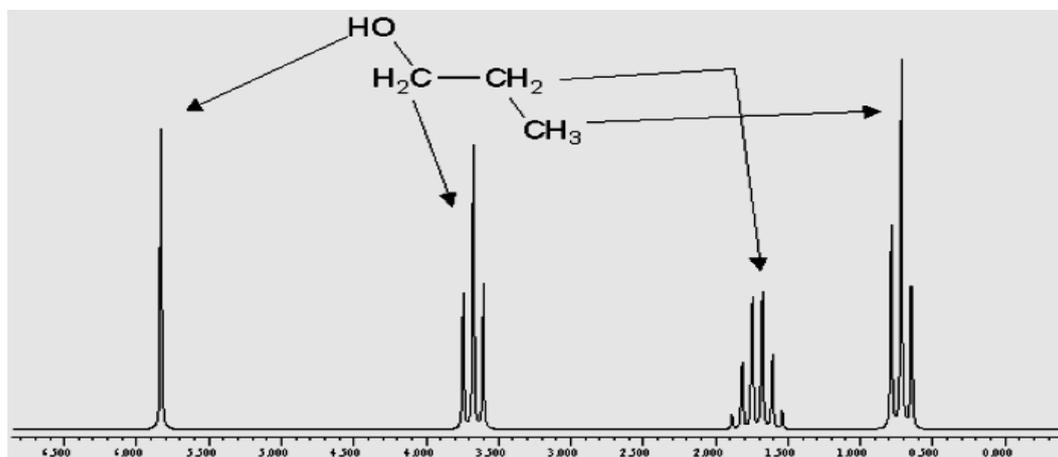


Fig.V.16 : Spectre RMN 1H du propanol.

L'amplitude du couplage, ou le nombre de hertz par lequel le signal est scindé est appelé constante de couplage, symbolisée J . Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace. Ainsi le couplage de deux hydrogènes en *cis* sera différent de celui de deux hydrogènes en *trans* par exemple.

Exemple :

Concluons sur le spectre de l'éthanol (CH_3CH_2OH).

Singlet : $\delta = 5,25ppm$ (1H) : très déblindé et non couplé → proton de l'hydroxyde

Quadruplet : $\delta = 3,7ppm$ (2H) : moyennement déblindé, couplé à 3H équivalents → protons du groupe CH_2 situé au milieu de la molécule.

Triplet : $\delta = 1,2ppm$ (3H) : blindé, couplé à 2H équivalents → protons du méthyle terminal.

VI.5.Spectrométrie RMN du ^{13}C

Avant d'aborder cette spectroscopie, il est fortement conseillé d'avoir vu et assimilé la spectroscopie de RMN du proton ^1H . De nombreuses définitions abordées dans la RMN du proton ne seront pas reprises ici. Seule la spécificité de l'étude de l'isotope 13 du carbone sera développée notamment ses similitudes avec l'étude du ^1H mais aussi ses grandes différences.

- Le noyau d'un atome de carbone-13 a le même nombre quantique de spin que le proton mais un rapport gyromagnétique γ à peu près 4 fois plus petit (fréquence de résonance très proche de 25,17 MHz)
- L'abondance isotopique de ^{13}C pour l'élément carbone étant environ 100 fois plus faible que celle de ^1H pour l'hydrogène, il est facile de calculer que le signal de résonance du ^{13}C est presque 6000 fois plus faible que celui obtenu pour un proton.
- Les déplacements chimiques δ des ^{13}C couvrent un domaine de fréquences beaucoup plus large, de l'ordre de 200 à 300 ppm.
- Chaque carbone apparaît alors sous la forme d'un singulet et l'on peut, en quelque sorte, « compter » les carbones d'une molécule.

VI.5.1.Théorie

VI.5.1.1. L'isotope ^{13}C

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'étude de la RMN du proton, l'isotope le plus abondant du carbone (^{12}C), a un spin nucléaire $I=0$. En conséquence, le noyau du ^{12}C ne présente pas de moment magnétique et n'est donc pas observable par RMN. Mais le noyau ^{13}C avec $I=1/2$ est actif. Toutefois, comme l'abondance naturelle de ^{13}C n'est que de 1,1% sa sensibilité en RMN est très faible.

L'enregistrement des spectres nécessite des quantités de matière importantes et des temps d'acquisition assez longs.

L'avantage de la faible abondance de ^{13}C est l'absence de couplage C-C. En effet, la probabilité pour que deux isotopes ^{13}C se situent l'un près de l'autre est très faible. Par contre, l'abondance de ^1H (99,98%) fait qu'il y a couplage des ^1H avec les ^{13}C , les spectres ^{13}C présentent ainsi des multiplets qui se chevauchent très difficile à interpréter (voir exemple du cholestérol). Pour contourner ce problème, des techniques de découplage sont mises au point.

VI.5.1.2. Avantage lié à la faible abondance du ^{13}C

Un avantage de la faible abondance du ^{13}C est qu'il y a absence de couplage carbone-carbone. Deux atomes de carbone voisins, s'ils sont non magnétiquement équivalents, devraient être couplés mais on n'observe pas de tels couplages.

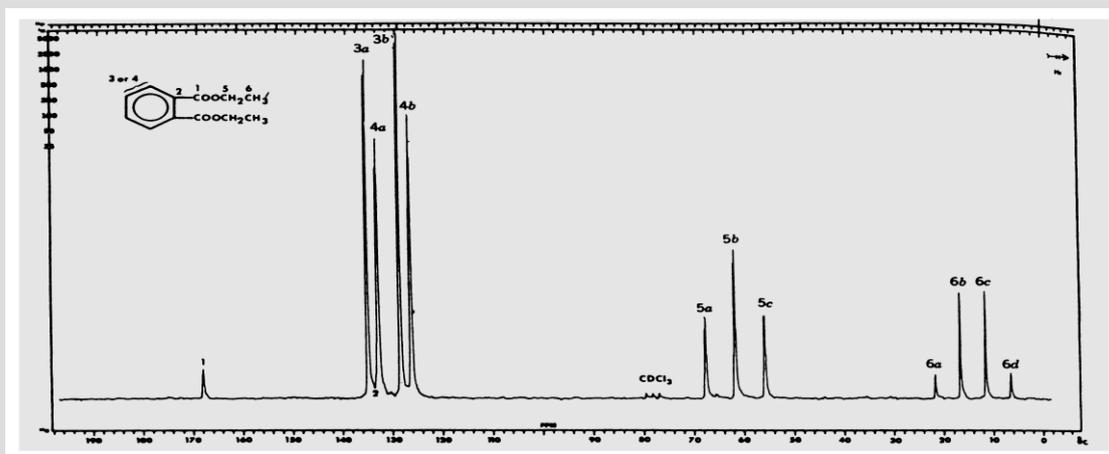
En effet, le couplage ne peut se réaliser que si deux atomes de ^{13}C sont voisins ; compte tenu de la faible abondance du ^{13}C , la probabilité d'un tel événement est très faible. L'atome de ^{13}C étant entouré d'atomes de ^{12}C qui n'ont pas d'activité magnétique ne présente pas de couplage carbone-carbone.

VI.5.2. Couplage carbone 13-proton :

Les protons ^1H ont une activité magnétique. De ce fait, les H qui sont directement liés à un carbone sont couplés avec celui-ci et les constantes de couplage sont relativement grandes (≈ 125 à 200 Hz).

Exemple :

Spectre ^{13}C du phtalate de diéthyle avec les couplages C-H (solvant CDCl_3 ; $25,2$ MHz).



Ce couplage diminue rapidement avec la distance (le nombre de liaisons entre l'atome carbone ^{13}C observé et ^1H) : la constante du couplage géminale 2J (^{13}C -C-H) est comprise entre $0,7$ et 6 Hz.

Le phtalate de diéthyle possède 6 types de carbones et on voit apparaître sur le spectre :

- un quadruplet à 14 p.p.m. correspondant à un carbone portant 3H .
- un triplet à 62 p.p.m. correspondant à un carbone portant 2H .

- un ensemble de pics entre 126 et 136 p.p.m. difficile à interpréter (en fait, deux doublets imbriqués l'un dans l'autre).
- un singulet à 166 p.p.m. correspondant à un carbone ne portant aucun H.

VI.5.3. Découplage du proton en bande large

Il existe une technique appelée découplage du proton en bande large qui permet de supprimer complètement le couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Cette méthode utilise un signal de radiofréquence intense et large (de manière à couvrir la gamme entière des fréquences de résonance de tous les ^1H de la molécule étudiée) qui est appliqué en même temps que l'on enregistre le spectre du ^{13}C .

Exemple :

Dans un champ magnétique de 5,875 T, le ^{13}C résonne à 62,8 MHz et le ^1H à 250 MHz. Dans un spectre avec découplage du proton, l'échantillon est irradié aux deux fréquences.

- Le premier signal de radiofréquence sert à provoquer la résonance magnétique du ^{13}C .
- L'exposition simultanée au second signal de radiofréquence oblige tous les ^1H de la molécule à subir de rapides basculements.

Ces basculements sont suffisamment rapides pour que chaque atome de carbone ^{13}C ne soit pas exposé à des états de spins distincts des ^1H qui lui sont liés mais à un champ magnétique local moyen.

5.4. Déplacement chimique δ

Le déplacement chimique δ est défini comme en R.M.N. de ^1H et est déterminé par rapport à une référence interne qui est le TMS (tétraméthylsilane de formule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$).

On peut remarquer que la « fourchette » des déplacements chimiques du carbone est bien plus large que celle des déplacements chimiques du proton : ils s'étendent sur environ 200 p.p.m. alors que ceux de ^1H s'étendent sur 12 p.p.m.

Comme dans la R.M.N. de ^1H , les déplacements chimiques augmentent du carbone primaire au carbone tertiaire et dépendent de la géométrie du carbone. De même, les groupes électroattracteurs provoquent le déblindage du carbone (déplacement vers les grandes valeurs de δ).

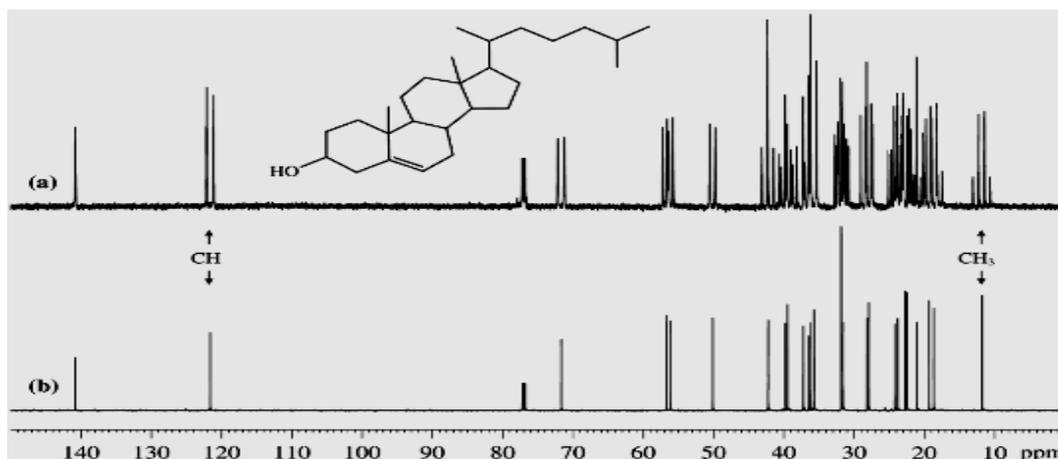


Fig.VI.17 : (a) Spectre ^{13}C couplé proton du cholestérol, (b) Spectre ^{13}C découplé proton du cholestérol dans CDCl_3 à 150,9 MHz.

- L'irradiation des protons sur une large gamme de fréquence élimine ces couplages, ce qui permet d'obtenir un spectre ^{13}C composé uniquement de singlets (voir spectre du cholestérol découplé).
- L'échelle des déplacements chimique est bien plus importante que celle du proton ^1H , elle s'étend sur environ 200 ppm.
- Les intensités des pics sur un spectre ^{13}C ne sont pas corrélés au nombre d'atomes de carbone.

VI.5.5. Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »

Le découplage des spectres RMN ^{13}C facilite la lecture du spectre en faisant apparaître uniquement des singlets. Cependant, le couplage $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ apporte souvent des informations précieuses à la détermination de la structure.

Plusieurs expériences qui permettent de faciliter l'interprétation des spectres ^{13}C se sont développées, la plus utilisée actuellement est la DEPT :

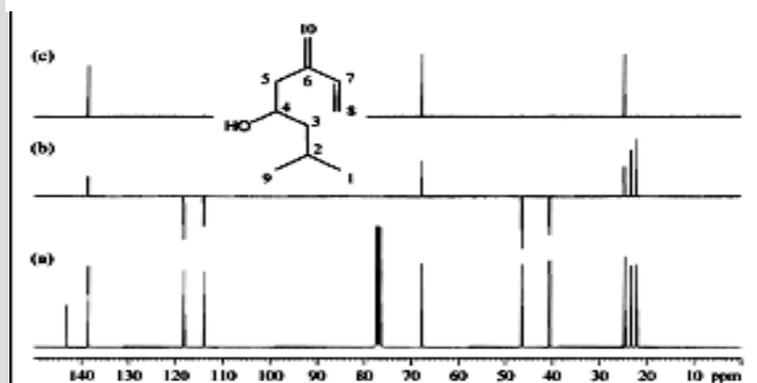
Elle permet de déterminer le nombre de H lié à un carbone. Elle s'effectue avec un angle d'impulsion θ variable :

- $\theta = 135^\circ$ les CH_3 et CH pointent vers le haut et les CH_2 pointent vers le bas.
- $\theta = 90^\circ$ seuls les CH sont détectés.

Les ^{13}C quaternaires ne sont pas détectés dans le sous spectre DEPT.

La comparaison du spectre RMN ^{13}C découplé principal avec les sous spectres DEPT (90 et 135°) permet d'indexer facilement tous les pics.

Exemple : Spectre de l'ipsénol.



- (a) Spectre ¹³C découplé de l'ipsénol dans CDCl₃ à 75,5 MHz
(b) sous spectre DEPT 135°
(c) sous spectre DEPT 90°

VI.5.6.Choix du solvant

En RMN ¹H, on utilise les solvants deutérés et les appareils sont réglés de sorte à bloquer le signal du deutérium.

Un pic relatif au solvant est quand même observé, il est du à l'impureté de ¹H présente dans le solvant deutéré. Par exemple dans le cas de CDCl₃, un pic est observé à 7,26 ppm, il est du à l'impureté CHCl₃ présente dans CDCl₃.

En RMN ¹³C, on utilise en général CDCl₃ qui donne un triplet à 77 ppm. Ce triplet est du au couplage de ¹³C avec ²D:

Pour ²D: I = 1 donc $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$ triplet.

La présence d'impureté de ¹H dans le solvant est sans importance dans ce cas vu que le spectre ¹³C est découplé.

Dans le cas du diméthylsulfoxyde deutéré O=S(CD₃)₂:

En RMN ¹³C: $2nI + 1 = 2 \times 3 \times 1 + 1 = 7$ septuplet qui apparait à 39,7 ppm.

En RMN ¹H: l'impureté ¹H présente est couplée avec les 2 noyaux de ²D:

$2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$ quintuplet qui apparait à 2,49 ppm.

VI.7.Appareillage :

Un spectromètre de R.M.N. est constitué d'un électro-aimant à l'origine de Bo. L'élévation de température nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide.

Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1,409 ; 2,115 ; 5,872 et 11,743 correspondant respectivement à 60,

90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton. On utilise d'ailleurs très souvent cette grandeur, la fréquence, pour caractériser l'appareil. Dans ces appareils à onde continue, la fréquence est fixée par l'émetteur et on fait un balayage en faisant varier très légèrement le champ B_0 à l'aide d'un variateur de champ pour obtenir la résonance.

Mais un besoin de sensibilité et de résolution plus élevées ont conduit à la production d'appareils de fréquence allant de 200 à 500 et même 600 MHz. Pour tous les appareils de fréquence supérieure à 100 MHz, on utilise des cryoaimants.

Le spectromètre est aussi équipé d'un émetteur-récepteur de radiofréquence : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif. Le tube contenant l'échantillon est placé dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « spinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.

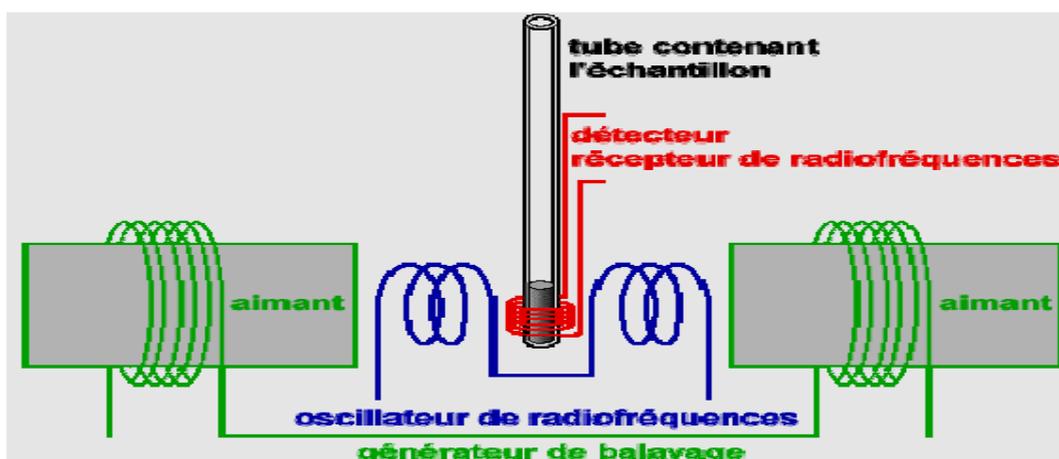


Fig.VI.18 : Schéma d'un spectromètre RMN.

VI.8.RMN multidimensionnelle : à 2D

Dès son introduction en 1971 la **RMN 2D** s'est avérée être un excellent outil pour étendre les potentialités, déjà importantes, de la RMN impulsionnelle à une dimension. Le passage à la deuxième dimension permet non seulement de mieux séparer les informations mais aussi d'établir des corrélations entre ces informations soit entre les couplages et les déplacements chimiques soit entre les spectres obtenus pour différents noyaux par exemple.

VI.8.1.Intérêt :

Soit une paire de spins **AX**. La RMN **1D** donne la position et l'intensité des pics de résonance pour le spin de type **A** ainsi que les couplages à courtes distances. La

RMN 2D permet en fait de montrer les corrélations plus complexes existant entre le spin *A* et le spin *X*. Ces spectres sont donc particulièrement utiles dès que les molécules étudiées sont complexes (comportant beaucoup d'atomes couplés entre eux, couplage à longue portée entre spins ou à travers l'espace, etc....).

VI.8.2.Principe

Soit un échantillon de CHCl_3 étudié en **RMN ^1H** . Le spectre **1D** de cet échantillon ne présente qu'un seul signal à la fréquence de résonance ν_0 (ω_0). On réalise sur cet échantillon la séquence de **RMN 2D** la plus simple.

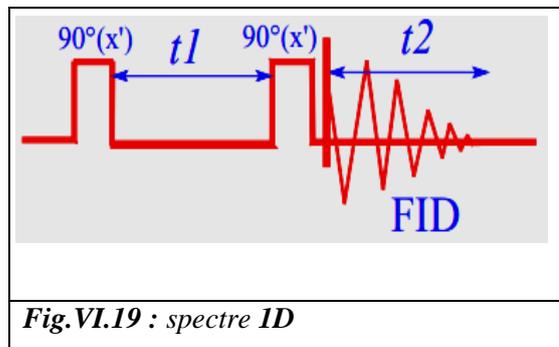


Fig.VI.19 : spectre 1D

Cette séquence consiste en deux impulsions de 90° séparées par une période t_1 de précession libre et suivies d'une détection du **FID** pendant t_2 . L'évolution de l'aimantation pour cet échantillon de spins équivalents de fréquence $\nu_0 - \nu_r$ (référentiel tournant) est décrite à l'aide du modèle vectoriel. Pour en simplifier la compréhension, nous négligeons complètement la relaxation longitudinale (R_1) pendant t_1 .

VI.8.3.Techniques de mesure :

L'expérience de la **RMN 2D** appartient autant à la spectroscopie à transformée de Fourier qu'à celle à impulsion et repose sur une succession de trois intervalles de temps : Préparation Evolution Détection Certain nombre d'expériences s'y ajoute encore une autre période avant la détection, le temps de mixage.

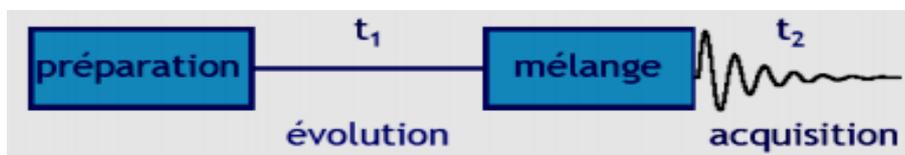


Fig.VI.20. Les quatre étapes d'une expérience de RMN 2D

VI.8.3.1 Le temps de préparation :

Lors du temps de préparation, on prépare le système de spin à étudier pour l'expérience, que ce soit par exemple en appliquant une expérience de découplage ou simplement en créant une magnétisation transversale à l'aide d'une impulsion à 90° (fig.VI.19), il est destiné à permettre le retour des noyaux excités à leur état d'équilibre entre deux exécutions successives de la séquence.

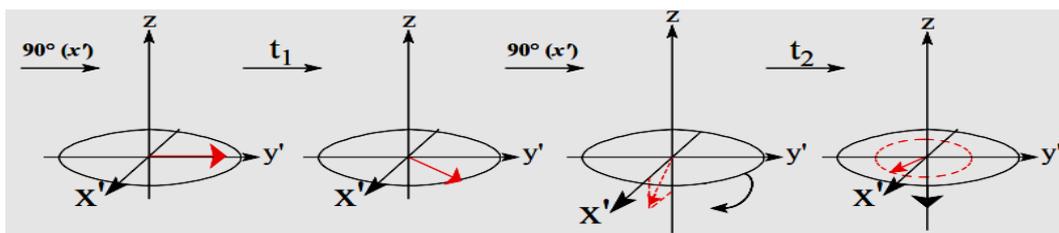


Fig.VI.21 : Préparation de spin par création d'impulsion à 90°

VI.8.3.2. Temps d'évolution :

Pendant le temps d'évolution t_1 , le système de spin évolue sous l'influence de différents facteurs, chaque cohérence évolue à sa fréquence caractéristique en fonction du déplacement chimique et des couplages scalaire du noyau correspondant.

VI.8.3.3. Le temps de mixage

Il se compose d'une séquence d'impulsion qui a pour objet de réaliser des transferts de cohérence de manière à pouvoir corréler des fréquences différentes.

VI.8.3.4. Le temps de détection

L'acquisition du signal modulé à lieu pendant la période de détection. La séquence que nous venons de décrire ne constitue pas encore à elle seule une expérience de **RMN 2D**.

VI.9.LA RMN 2D - L'idée de JEENER

L'idée de Jeener consiste à augmenter à pas réguliers la valeur du temps d'évolution t_1 . Ceci permettra d'obtenir un signal de **RMN** sous forme d'une collection de signaux de précession libre du type $S(t_2)$. Ces FID ne seront différentes les unes des autres que par la durée de la période t_1 représentées sous la forme matricielle. $S(t_1, t_2)$. Le délai t_1 est le temps entre le premier et le deuxième pulse.

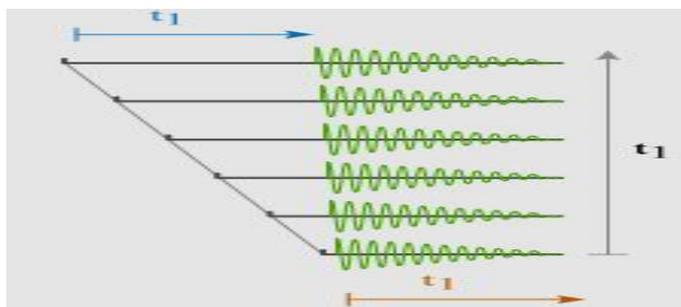


Fig.VI.22 : Collection de signaux de précession libre du type $s(t_2)$

La première Transformée de Fourier par rapport à t_1 nous donne un interférogramme de la forme $S(t_2, \omega_1)$.

Une deuxième Transformée de Fourier, par rapport à la deuxième variable t_2 , donne un spectre de RMN à deux dimensions fréquentielles $F1$ et $F2$.

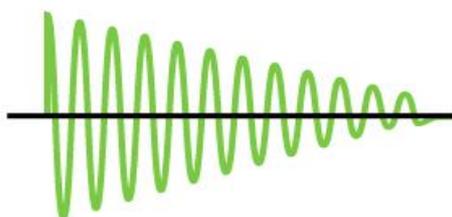


Fig. VI.23 : Interférogramme de la forme $S(t_2, \omega_1)$

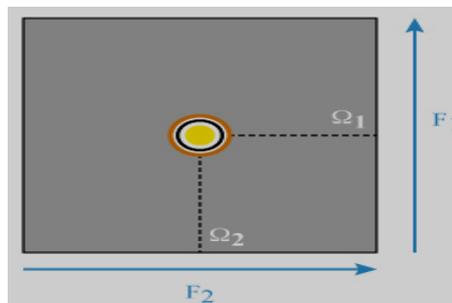


Fig. VI.24 : Spectre de RMN à deux dimensions après la deuxième Transformée de Fourier

Le résultat de cette double Transformée de Fourier ne constitue pas deux spectres $S(\omega_1)$ et $S(\omega_2)$ mais un seul spectre, en fonction de deux fréquences indépendantes, ayant un pic de coordonnée (Ω_1, Ω_2) . En effet une aimantation évoluant à la fréquence Ω_1 au cours du temps t_1 a été convertie en une autre cohérence évoluant à la fréquence Ω_2 pendant la période t_2 .

VI.10. Corrélation homonucléaire -Spectre COSY

VI.10.1. Rappel théorique :

La *COSY* permet une corrélation H-H, elle donne un renseignement sur les spins couples (structure chimique). Cette expérience *2D* est constituée d'une impulsion de 90° qui crée aimantation dans le plan transversal.

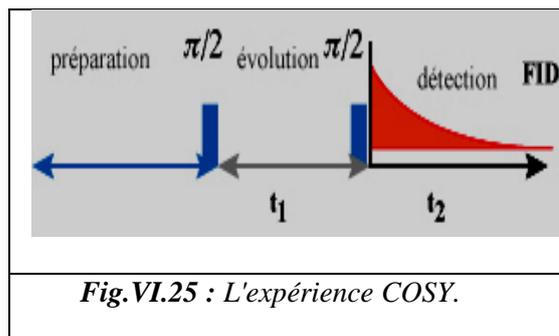


Fig. VI.25 : L'expérience *COSY*.

Pendant le temps l'évolution, le délai variable t_1 est incrémenté systématiquement dans l'échantillon afin de la largeur spectrale indirectement.

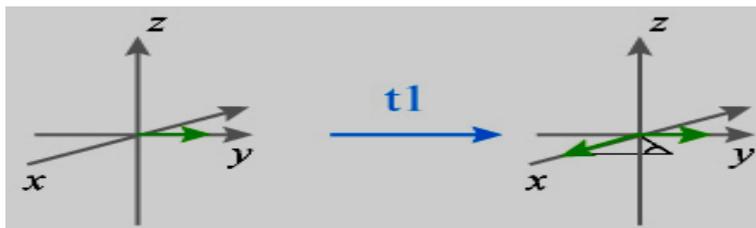


Fig.VI. 26 : Évolution de la magnétisation durant le temps t_1 .

Après cette période de temps variable, une deuxième impulsion mélange les états de spin, le transfert de magnétisation entre les spins couplés. Les spectres sont ensuite acquises au cours de t_2 (temps de détection).

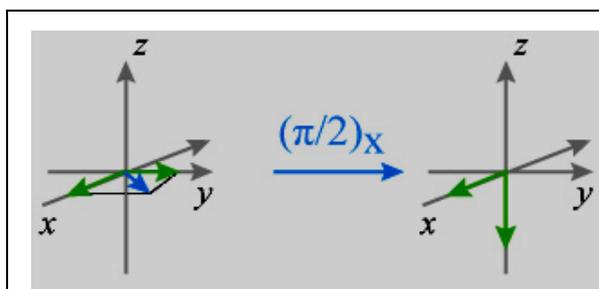


Fig.VI.27 : Après la deuxième impulsion $(\pi/2)_x$

Après la double transformation de Fourier, un spectre comme celui ci-contre est obtenu. On voit une composante diagonale (par aimantation qui n'ont pas d'aimantation de change) et les pics de la Croix (off-diagonal) pour échanger des noyaux aimantation par couplage scalaire.

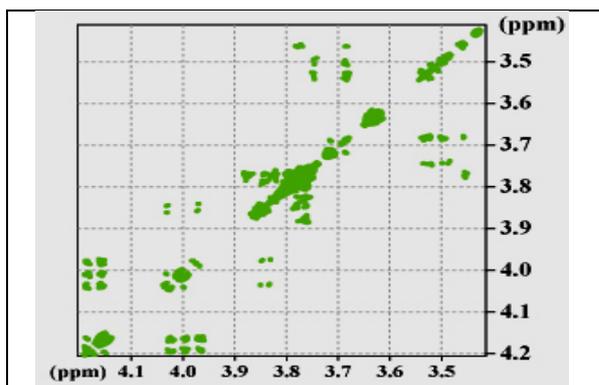


Fig.VI.28 : COSY 90° , les deux impulsions sont de 90° .

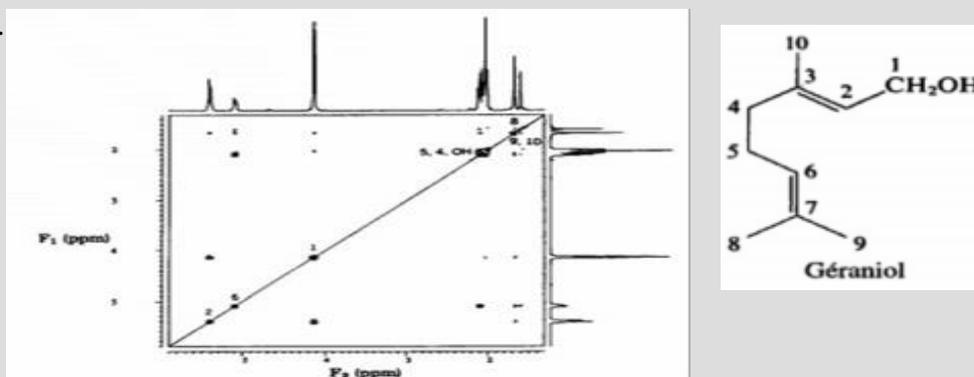
La diagonale du spectre représente le spectre 1D proton classique. L'expérience COSY va permettre de corréliser les protons H1-H2 ; H2-H3 et H3-H4 (Certaines corrélations seront déterminées par les expériences TOCSY).

En partant du proton H1 le proton H2 est déterminé. La projection de ce signal (ou tache de corrélation) sur la diagonale permet de déterminer la corrélation H2-H3.

L'identification et la projection sur la diagonale du proton H3 permet d'identifier le proton H4 et ainsi de suite. A noter que le spectre est parfaitement symétrique.

Exemple :

Les singulets intenses, en particulier ceux des groupes méthyles non couplés sont fortement réduits, dans le coin supérieur droit du spectre COSY du géraniol, les signaux des trois méthyles se superposent d'une manière importante, comme ceux des groupes méthylènes.



Les signaux des protons méthyles H-8 et H-9 sont nettement séparés et les faibles couplages allyliques avec H-6 sont apparents via les pics de corrélation hors diagonale. Les couplages à longue distance entre les groupes méthyles et H-8 et H9 sont également apparents.

VI.11. Corrélations hétéronucléaires-

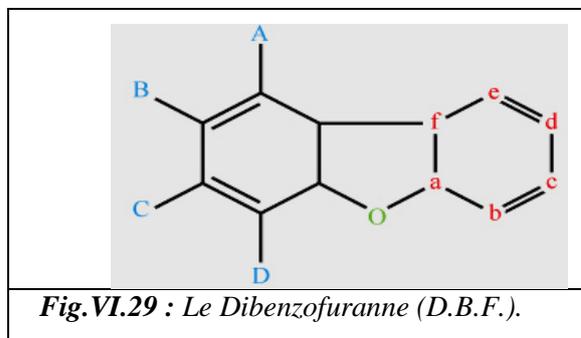
La corrélation hétéronucléaires de déplacements chimiques par couplage scalaire exploite l'existence du couplage scalaire hétéronucléaire permettant un transfert d'aimantation du noyau le plus sensible (1H) vers le noyau le moins sensible (^{13}C).

L'expérience modèle est la corrélation $\delta(^{13}C)/\delta(^1H)$ qui utilise le grand couplage direct $^1J.(^{13}C-^1H)$ compris entre 100 et 280 Hz et qui permet de corréler les signaux d'un proton à celui du noyau ^{13}C auquel il est lié.

VI.11.1.La séquence XHCORR

Cette séquence permet de corréler les signaux des 1H et des ^{13}C liés entre eux.

Le spectre 11 (XHCORR), montre les corrélations pour le Dibenzofuranne (Fig. 31) entre carbones et protons liés.



Les déplacements chimiques des protons de cette molécule sont dans le tableau 2, ceux des carbones sont dans le tableau 3.

^1H	Déplacement en ppm
A	8.15
B	7.4
C	7.5
D	7.7

Tableau 2 : Déplacements chimiques des protons du DBF.

^{13}C	Déplacement en ppm
a	156.2
b	111.6
c	127.0
d	122.6
e	120.6
f	124.2

Tableau 3 : Déplacement chimique des carbones du DBF.

Lors de la séquence XHCORR, une impulsion $\pi/2(^1\text{H})$ crée des aimantations transversales qui évoluent durant la période t_1 .

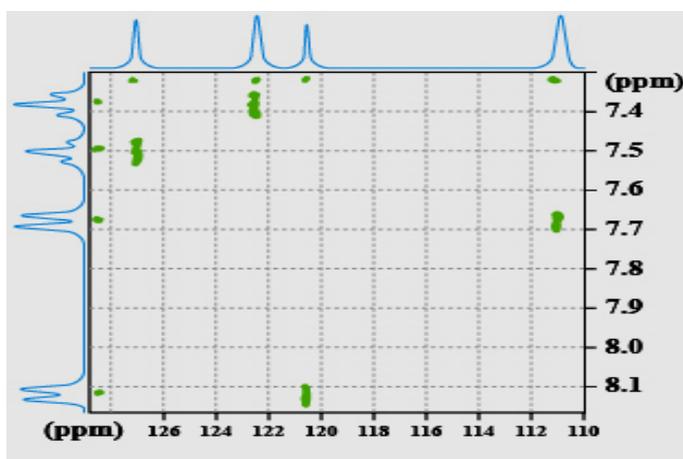


Fig.VI.30 : Spectre 11 : XHCORR du DBF

L'impulsion $\pi(^1\text{H})$, située au centre de celle-ci, refocalise les couplages hétéronucléaires. L'optimisation des délais $\Delta 1$ et $\Delta 2$ permet de sélectionner des corrélations hétéronucléaires à longues distances, c'est à dire qu'au lieu de voir la corrélation entre ^{13}C et protons directement liés (H_L), on favorise l'apparition des taches de corrélation entre ^{13}C et protons non liés (H_{NL}).

VI.11.2. La séquence Hétéronucléaire J-Résolue 2D

Dans cette expérience on observe le couplage J entre les noyaux X (^{13}C ; ^{15}N ; ^{31}P) et les protons qui leur sont liés. Un spectre 1D normal XH couplé peut-être très compliqué à interpréter.

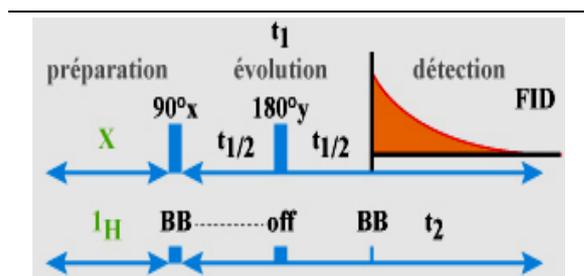


Fig.VI.31 : La séquence Hétéronucléaire J-résolue 2D

Ceci est dû à l'enchevêtrement des multiplets. Pour simplifier les spectres, on va répartir les données de couplages en dimension F_1 et les informations provenant des déplacements chimiques en dimension F_2 .

Les résultats sont pour le saccharose. Le carbone F_2 (108 ppm) est un quaternaire car il n'y a qu'une tache sans couplage. Le carbone G_1 (95 ppm) est un CH car il y a deux taches de corrélations. De plus, la constante de couplage entre ce ^{13}C et ce ^1H est de 80 Hz environ (Spectre 13 et 14).

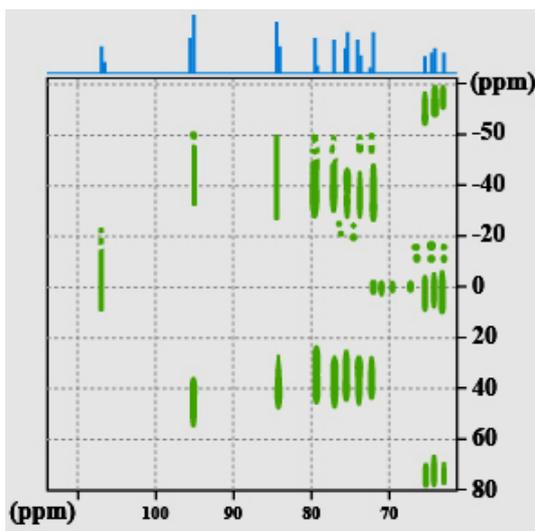


Fig.VI.32 : 2D J-Résolue Hétéronucléaire

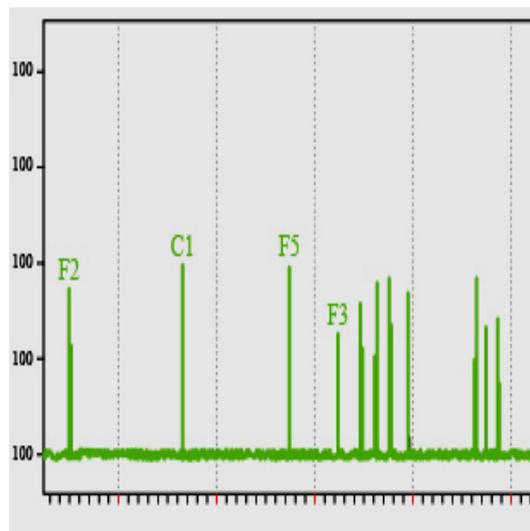


Fig.VI.33 : ^{13}C du saccharose.

VI.11.3.Corrélations Hétéronucléaires en détection Inverse :

VI.11.3.1 Définition :

Qu'est-ce que la détection inverse ? La détection inverse ou indirecte consiste à obtenir les paramètres RMN (déplacements chimiques, t_1 ...) d'un noyau X peu sensible, on observant le signal RMN d'un noyau beaucoup plus sensible (proton en général).

VI.11.3.2. Les avantages de la détection indirecte

La technique de détection inverse est devenue de plus en plus populaire grâce d'une part aux développements électroniques des spectromètres et d'autre part à l'accroissement de la sensibilité de la détection d'un noyau X par voie indirecte. En effet, la détection indirecte résout le problème des solutions peu concentrées.

Enfin, elle permet d'atteindre des paramètres de **RMN** tel que les déplacements chimiques, les constantes de couplage et les temps de relaxation spin réseau d'hétéronoyaux impossibles à mesurer par détection directe.

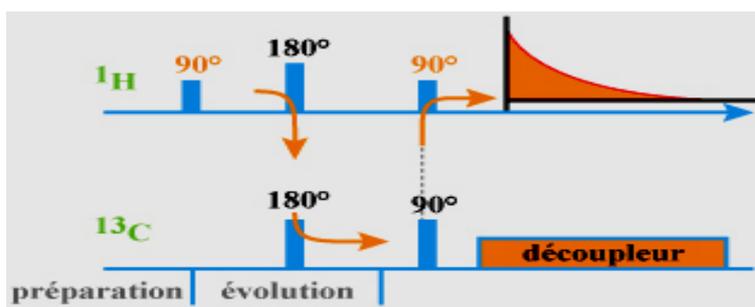


Fig. VI.34: Schématisation d'une séquence de détection inverse.

Les flèches représentent le transfert de magnétisation du proton vers le ^{13}C puis du ^{13}C vers le proton.

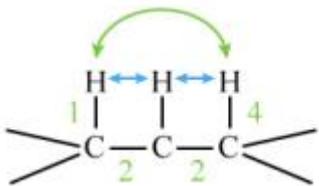
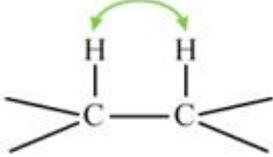
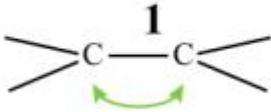
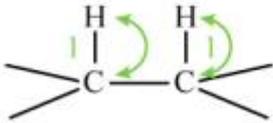
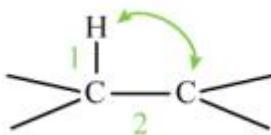
Exemple :

il n'est malheureusement pas toujours évident d'obtenir des spectres RMN de noyaux tel que ^{57}Fe , ^{183}W , ^{187}Os et même parfois ^{15}N en observation directe. Par conséquent, la détection inverse devient alors la solution de secours que ce soit pour les corrélations $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ dans le cas des peptides ou des protéines ou aussi pour des corrélations $^1\text{H} - \text{X}$ dans le cas de composés organométalliques.

Dans tous ces exemples, la technique de corrélation inverse a permis de déterminer les déplacements chimiques de l'hétéronoyau ainsi que les constantes de couplage J (X-H).

VI.12. Tableau résumant le rôle de séquences 2D présentées

<i>Expériences :</i>	<i>Dimension F2</i>	<i>Dimension F1</i>	<i>Exemples: D'information où n est le nombre de liaisons.</i>
Corrélations Homonucléaires:			
<i>2D Homonucléaire J-résolue</i>	δ_H	J_{HH}	 vicinaux $n_{J_{HH}}$ ($n \leq 3$)
<i>COSY 45 COSY 90 COSY DQF TOCSY</i>	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 $n_{J_{HH}}$ ($n \leq 3$)
<i>COSY L.R. TOCSY</i>	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}	 $n_{J_{HH}}$ ($n \leq 3$)

<i>COSY relayé</i> (avec un Relais Homonucléaire).	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}		${}^nJ_{HH}$ ($n \leq 3$)
<i>NOESY</i> <i>ROESY</i>	δ_H, J_{HH}	δ_H, J_{HH}		N.O.E
<i>2D-Inadéquate</i>	δ_C, J_{CC}	δ_C, J_{CC}		${}^1J_{CC}$
Corrélations Hétéronucléaires:				
<i>XHCORR</i> <i>HSQC (inverse)</i> <i>2D J-résolue</i>	δ_C	δ_H, J_{HH}		${}^1J_{CH}$
<i>Long-Range</i> <i>XCORFE</i> <i>COLOC</i> <i>HSBC (inverse)</i>	δ_C	δ_H, J_{HH}		${}^1J_{CH}$ ($n > 1$)

Exercices Corrigés

Exercice 01

A quelles valeurs de $\Delta\nu$ correspondent les déplacements chimiques suivants

(TMS = 0)

$\delta = 3,34$ ppm

$\delta = 2,06$ ppm

Selon que l'appareil fonctionne à 60 MHz ou 100 MHz.

Corrigé

$\nu = 60\text{MHz}$	δ (ppm) = 3,34	δ (ppm) = 200,4
	$\Delta\nu$ (Hz) = 2,06	$\Delta\nu$ (Hz) = 123,6
$\nu = 100\text{ MHz}$	δ (ppm) = 3,34	δ (ppm) = 334
	$\Delta\nu$ (Hz) = 2,06	$\Delta\nu$ (Hz) = 206

Exercice 02

1) Proposez la structure des composés donnant les spectres RMN ^1H suivants :

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; un singulet

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$; deux singulet

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; un doublet et un septuplet

2) Représenter les spectres RMN des molécules suivantes :

CH_3CHO ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

Corrigé

1) Les formules :

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: correspond à l'éther méthylique.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: correspond à l'acétate de méthyle.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$: correspond au 2-chloropropane.

2) Les spectres :

CH_3CHO : un doublet correspondant au CH_3 et un quadruplet correspondant au CH .

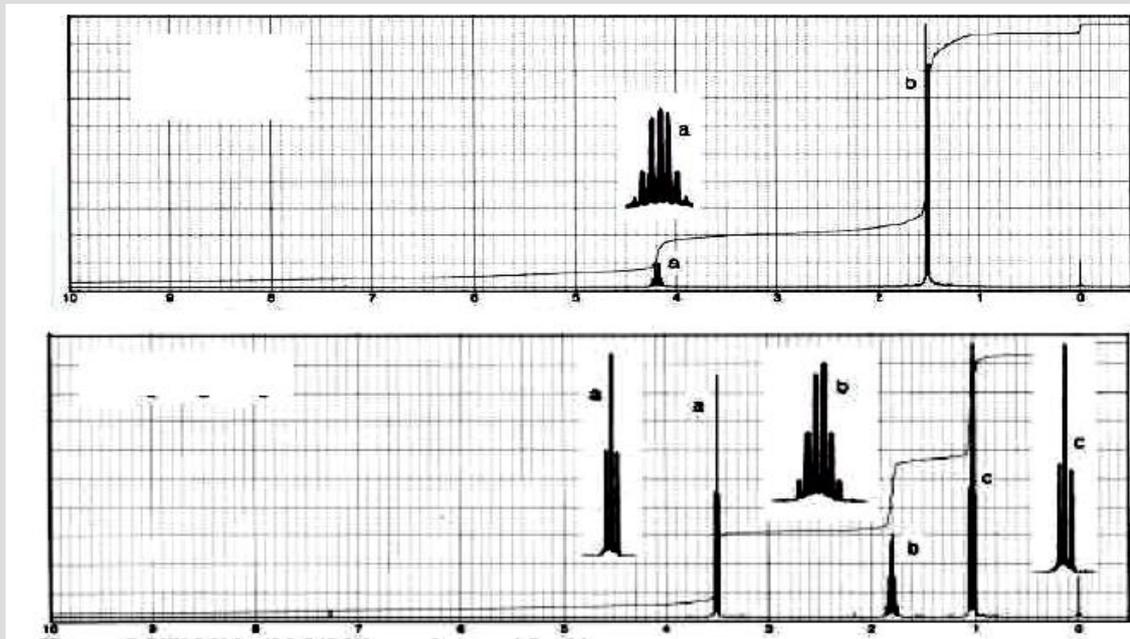
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$: un triplet du au CH_3 , un singulet du au CH_3 voisin de CO et un quadruplet du au CH_2 .

Exercice 03

Un dérivé halogéné a pour formule : C_3H_7Cl .

Ecrire les deux isomères possibles pour cette formule brute.

Attribuer à chacun de ces isomères son spectre RMN (voir ci-après) :



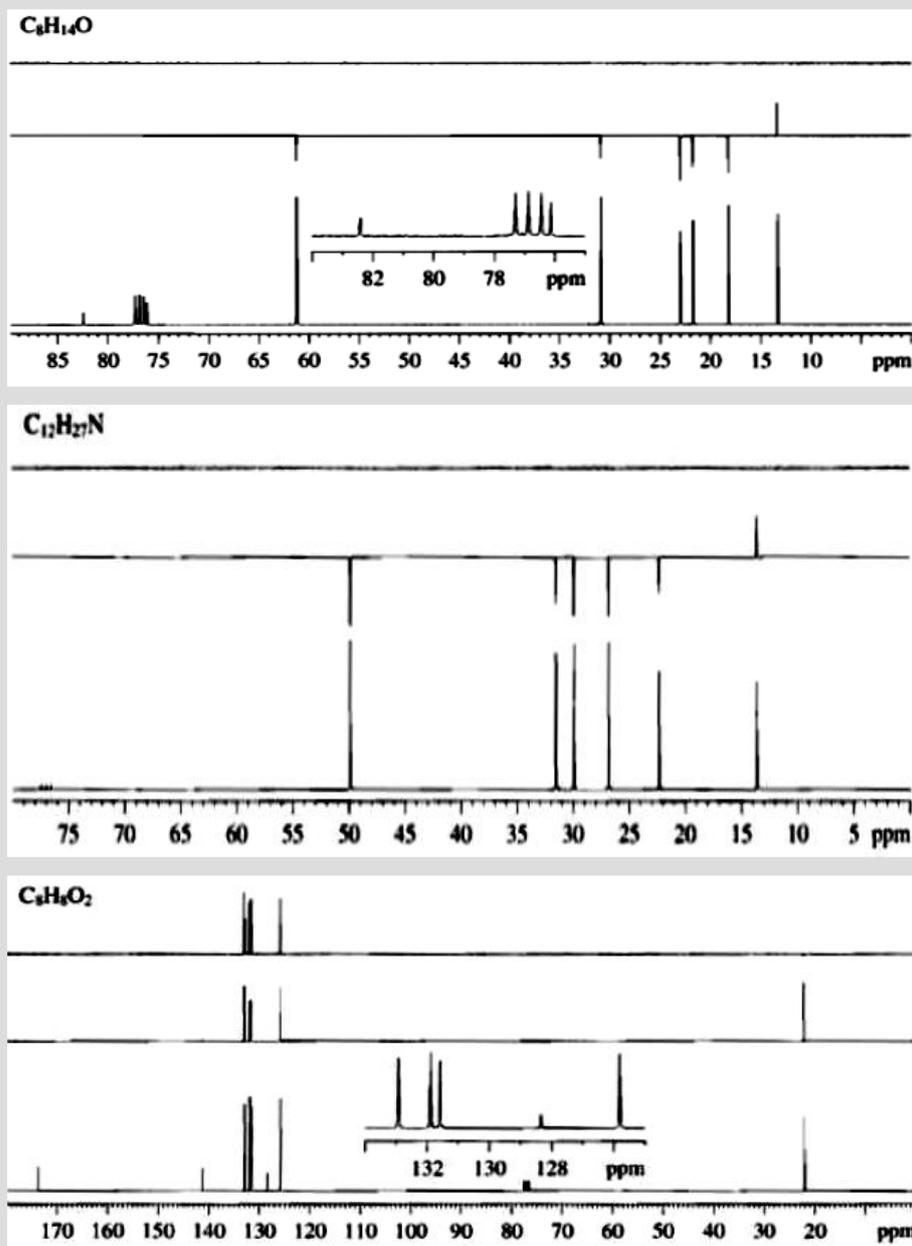
Corrigé

Les deux isomères sont : 1-chloropropane et 2-chloropropane.

- Spectre 1 : 2-chloropropane
- Spectre 2 : 1-chloropropane.

Exercice 4 :

Interpréter les spectres $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ suivants en identifiant les composés organiques et en attribuant toutes les résonances ^{13}C .

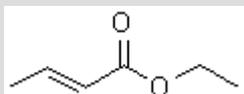


Corrigé

Le spectre RMN ^{13}C avec découplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ est constitué de deux signaux, car deux atomes de carbone non équivalents sont présents (leur signal correspond à $\delta\text{CH}_3 = 18,2$ ppm et $\delta\text{CH}_2 = 57,8$ ppm). Sans le découplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, le signal à $\delta = 18,2$ ppm se manifeste par un quadruplet (trois H liés au C) et celui qui est à $\delta = 57,8$ ppm par un triplet (2H liés au C).

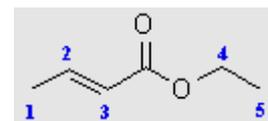
Exercice 05 :

Identifier les déplacements chimiques et les pics des spectres par le COSY du 2-buténoate d'éthyle.



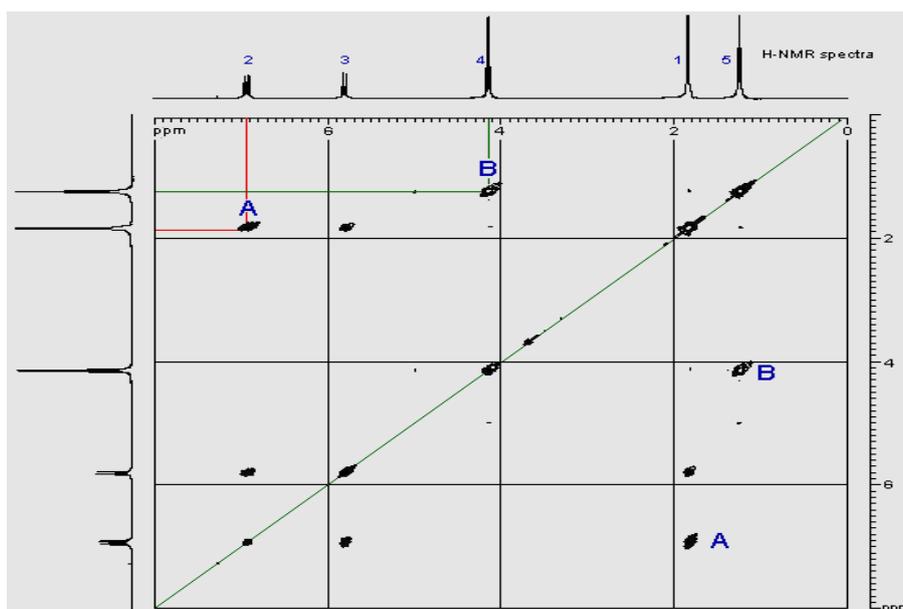
Corrigé 05 :

Le pic marqué **A** dans le coin supérieur gauche indique une interaction de couplage entre le H à 6,9 ppm et le H à 1,8 ppm. Cela correspond au couplage du groupe CH₃ et du H adjacent sur l'alcène.



De même, le pic marqué **B** indique une interaction de couplage entre le H à 4,15 ppm et le H à 1,25 ppm. Cela correspond au couplage du CH₂ et du CH₃ dans le groupe éthyle.

Notez qu'il existe un deuxième ensemble de pics équivalents, également marqués A et B de l'autre côté de la diagonale.



Références

Bibliographiques

- [1]. **R. Ouahès et B. Dévallez**; « *Chimie générale* » ; Edition OPU, 04, Alger (1993).
- [2]. **Yann Verchier, Anne-Laure Valette-Delahaye, Frédéric Lemaître**; « *Chimie générale* » ; 2^{ème} Edition, Maxi fiches, Dunod, Paris (2011).
- [3]. **J. Mesplede**; « *Chimie, MPSI* » ; Cours, Méthodes, Exercices résolus, Les nouveaux Précis, Bréal (2003).
- [4]. **Michel Guymont**; « *Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie* », Cours Chimie, Belin Sup (2003).
- [5]. **Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahiète** ; « *Chimie tout-en-un* » ; MPSI/PTSI, Dunod, Paris (2013).
- [6]. **Chermette H. et Lissilour R.** ; « *Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté et mollesse des acides et des bases* » ; L'Actualité Chimique, Avril, pages 59-69 (1985)
- [7]. **Belbachir Ahmed Hafid**, Polycopié « *Interaction Rayonnement-Matière (Cours et Exercices) pour Master de 'Sciences Radiologiques et Imagerie* ». USTO-MB-Département de Génie Physique (2010).
- [8]. **R. Sutton, B. Rockett, P. Swindells**; « *Chimie pour les étudiants en médecine...et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes* » ; Chemistry for the life sciences, 2^{ème} Edition De Boeck (2009).
- [9]. **Richard Mauduit, Éric Wenner** ; « *Chimie générale en 30 fichiers* » ; BTS, Dunod, Paris, (2008).
- [10]. **Eddy Flamand, Jean-Luc Allard** ; « *Chimie Générale* » ; 3^{ème} Edition, Groupe Modulo (2009).
- [11]. **Mohammed CHIGR EST Fkih Ben Saleh**, « *INTRODUCTION A LA SPECTROSCOPIE* », polycopié METHODES D'ANALYSE univ- SULTAN MOULAY SLIMANE –Aghadir Maroc (2020)
- [12]. **BELAID Sabrina eps BENMERAD**, « *Méthodes Spectroscopiques d'Analyse Physico-chimiques* », Polycopié de Cours, univ-Béjia Algerie (2012).
- [13]. **C.J. Ducauze, D.N. Rutledge, H. This**, « *La résonance magnétique nucléaire (RMN) Principe et applications* », RMN_CH.1.CORRIGE_CONCEPTS Total (2009).
- [14]. **Francis Rouessac, Annick Rouessac**, « *ANALYSE CHIMIQUE*, », Cours et exercices corrigés ; Méthodes et techniques instrumentales modernes 6^e édition DUNOD (1992).