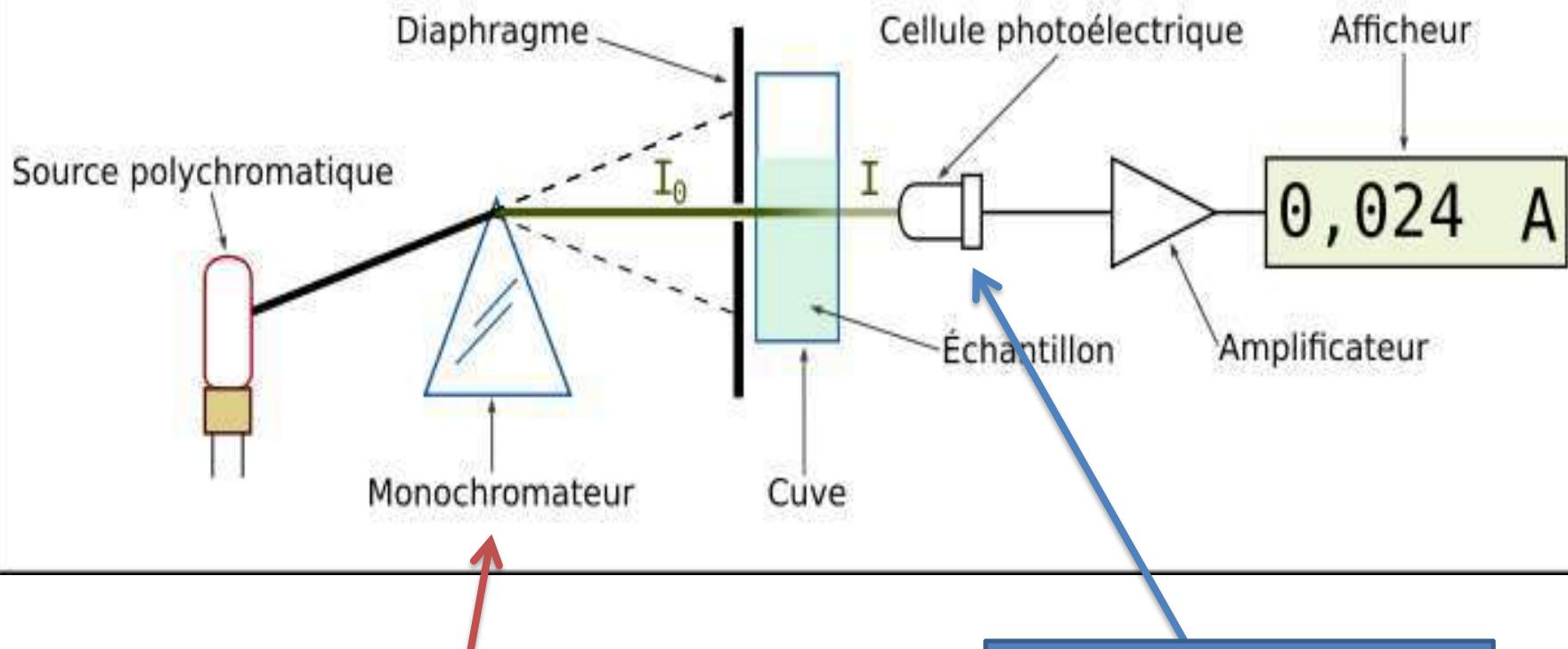




# Analyse spectrale c'est quoi?

- La spectroscopie est l'étude des interactions entre la lumière et la matière.
- Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise
- L'analyse spectrale est une technique capable d'identifier la présence d'une espèce ou d'une entité chimique
- Les substances n'absorbent pas toutes les mêmes radiations, il y en a qui absorbent dans le visible (solutions colorées), ou dans l'UV ou dans l'infrarouge

# Le spectrophotomètre



Permet de sélectionner la longueur d'onde

Transforme l'intensité lumineuse en courant



**Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse un milieu absorbant, l'intensité lumineuse  $I$  du faisceau transmis est inférieure à l'intensité lumineuse du faisceau incident.**

- La transmittance T

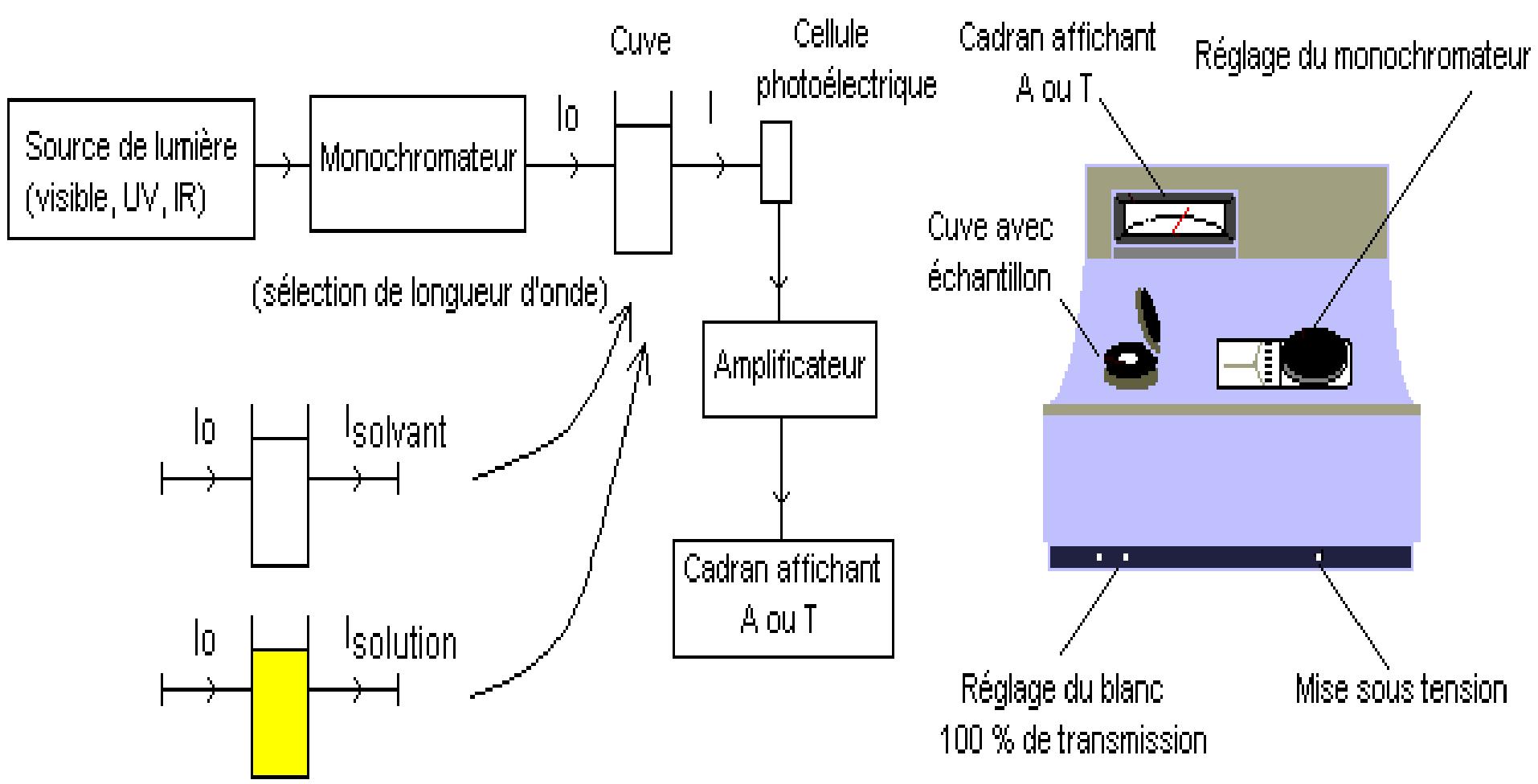
$$T = \frac{I}{I_0} \quad s'exprime \text{ en pourcentage.}$$

- L'absorbance A

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

Le signe - pour rendre la grandeur A positive (voir les propriétés de la fonction log)

La fonction logarithme est utilisée pour "adoucir" le rapport  $I/I_0$



L'absorbance de l'espèce colorée B pour la longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$A_B(\lambda) = \log (I_{\text{solvant}} / I_{\text{solution}})$$

Réglage du blanc: en présence de la cuve avec le solvant "transparent", on fait afficher  $A = 0$  sur le cadran.

En présence de la cuve avec la solution contenant l'absorbant B, le cadran donnera directement  $A_B(\lambda)$ .



## PROTOCOLE :

On dispose d'un spectrophotomètre à simple faisceau avec lequel il est nécessaire de mesurer l'absorbance du solvant pour chaque longueur d'onde choisie. Pour obtenir la courbe d'absorbance  $A = f(\lambda)$  :

- introduire une cuve en verre (ou plastique) contenant de l'eau dans le compartiment cuve. Pour une longueur d'onde  $\lambda$  fixée, régler l'absorbance à zéro ou la transmittance à 100%.
- placer ensuite la cuve contenant la substance colorée et mesurer l'absorbance  $A$ .
- modifier d'un pas de 5 nm (ou 10 nm) la longueur d'onde et répéter les opérations : faire le zéro d'absorbance avec le solvant puis mesurer l'absorbance de la solution.



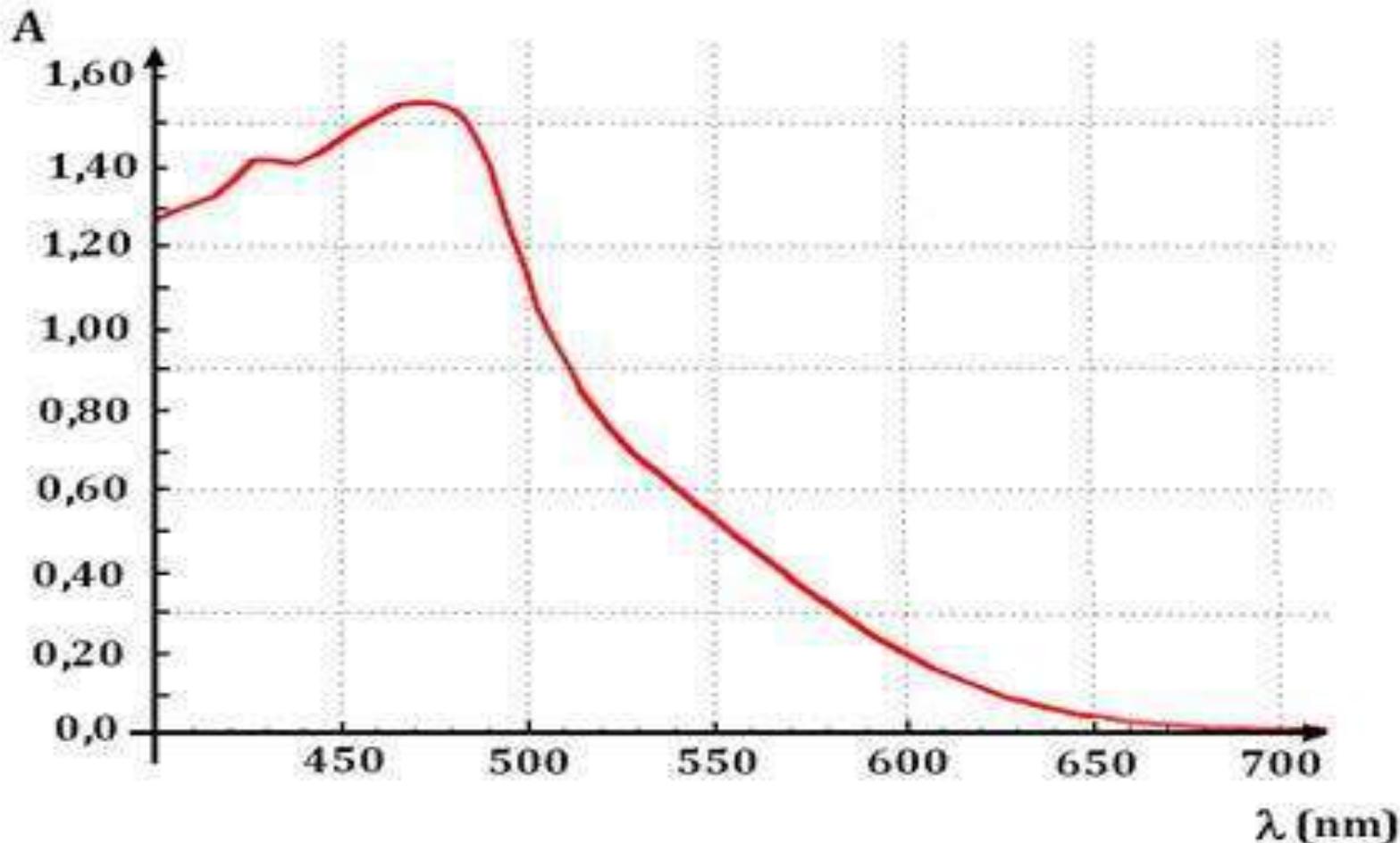
# Les spectres UV visible

Les solutions colorées absorbent des rayonnements électromagnétiques qui se situent dans le visible, la couleur perçue est la synthèse additive du spectre complémentaire à celui absorbé

- La longueur d'onde  $\lambda$  des radiations est portée en abscisse ;
- L'absorbance A, grandeur liée à la proportion de lumière absorbée, est portée en ordonnée.
- La région visible du spectre correspond à des longueurs d'onde dans le vide ou dans l'air comprise entre 400 nm et 800 nm.
- La région ultra-violette du spectre correspond à des longueurs d'onde dans le vide ou dans l'air comprise entre 200 nm et 400 nm

# spectre d'une solution aqueuse de diiode.

*L'absorbance d'une solution de diiode C = 1,0 mmol / L*





# Loi de Beer-Lambert.

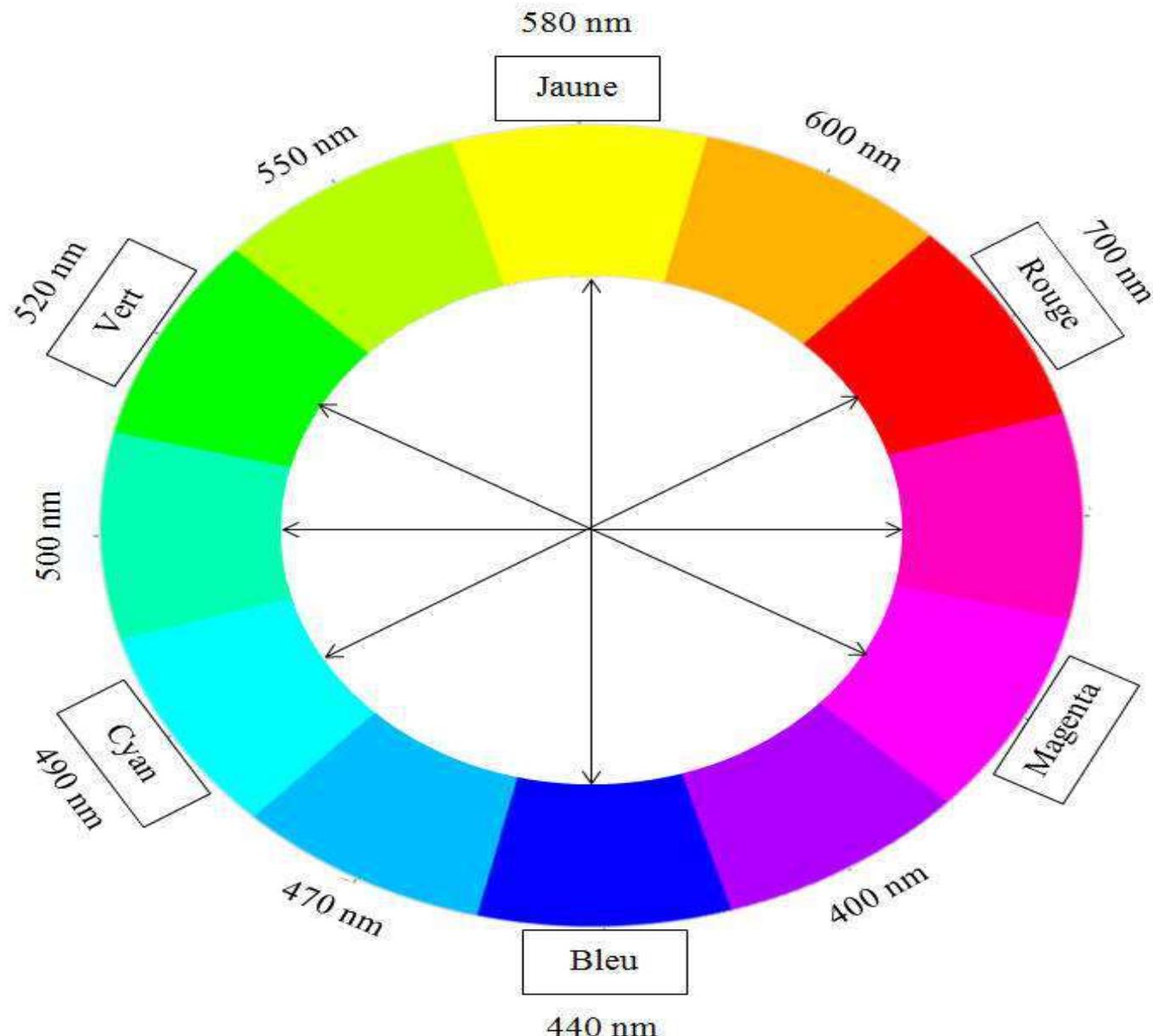
$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.l.c = A$$

Absorbance <b>A</b>	Nombre sans unité
Coefficient d'absorption molaire <b>ε</b> ( $\lambda$ )	(mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
Épaisseur <b>l</b> de la solution traversée	cm
Concentration <b>C</b> de cette espèce chimique	mol . L <sup>-1</sup>



- **$\epsilon (\lambda)$  est appelé coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire**
- **Il dépend de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée**
- **Il dépend également du solvant et de la température**

Une espèce chimique est caractérisée par la longueur d'onde de maximum d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  et par la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon (\lambda)$ .





**Les ions cuivre II en solution aqueuse, Cu<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>, qui absorbent dans le rouge-orangé ( $\lambda_{\text{max}} \approx 700 \text{ nm}$ ) donnent des solutions de couleur bleue.**

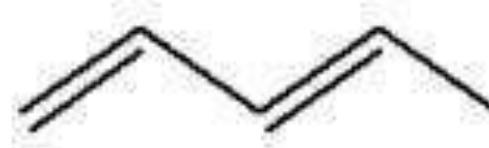




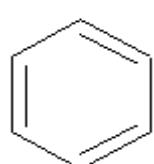
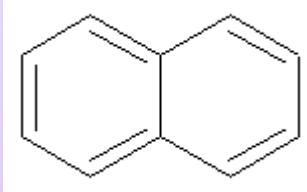
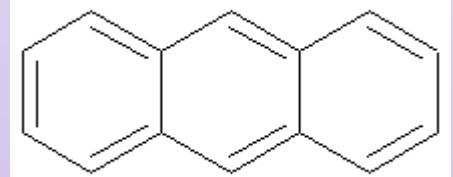
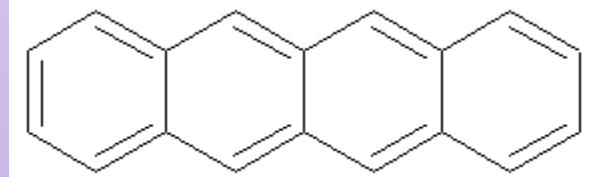
**Existe t'il un Lien entre la couleur perçue et la structure chimique de la molécule?**



**En va restreindre notre recherche aux molécules présentant des doubles liaisons conjuguées**



***Deux doubles liaisons entre atomes sont conjuguées si elles ne sont séparées que par une simple liaison.***

Nom	Formule	Longueurs d'onde $\lambda_{\max}$	Couleur
Benzène		254 nm	Incolore
Naphtalène		314 nm	Incolore
Anthracène		380 nm	Jaune
Naphtacène		480 nm	Orange



*Plus une molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde.*

*Une molécule organique possédant un système conjugué d'au moins sept doubles liaisons forme le plus souvent un matériau coloré, ceci en l'absence de groupe caractéristique,*

*La couleur perçue correspond à la couleur complémentaire de la (ou des) radiation(s) absorbée(s)*



# Les spectres IR

***Les composés organiques absorbent aussi dans le domaine de l'infrarouge.***

***La spectroscopie IR est une spectroscopie d'absorption***

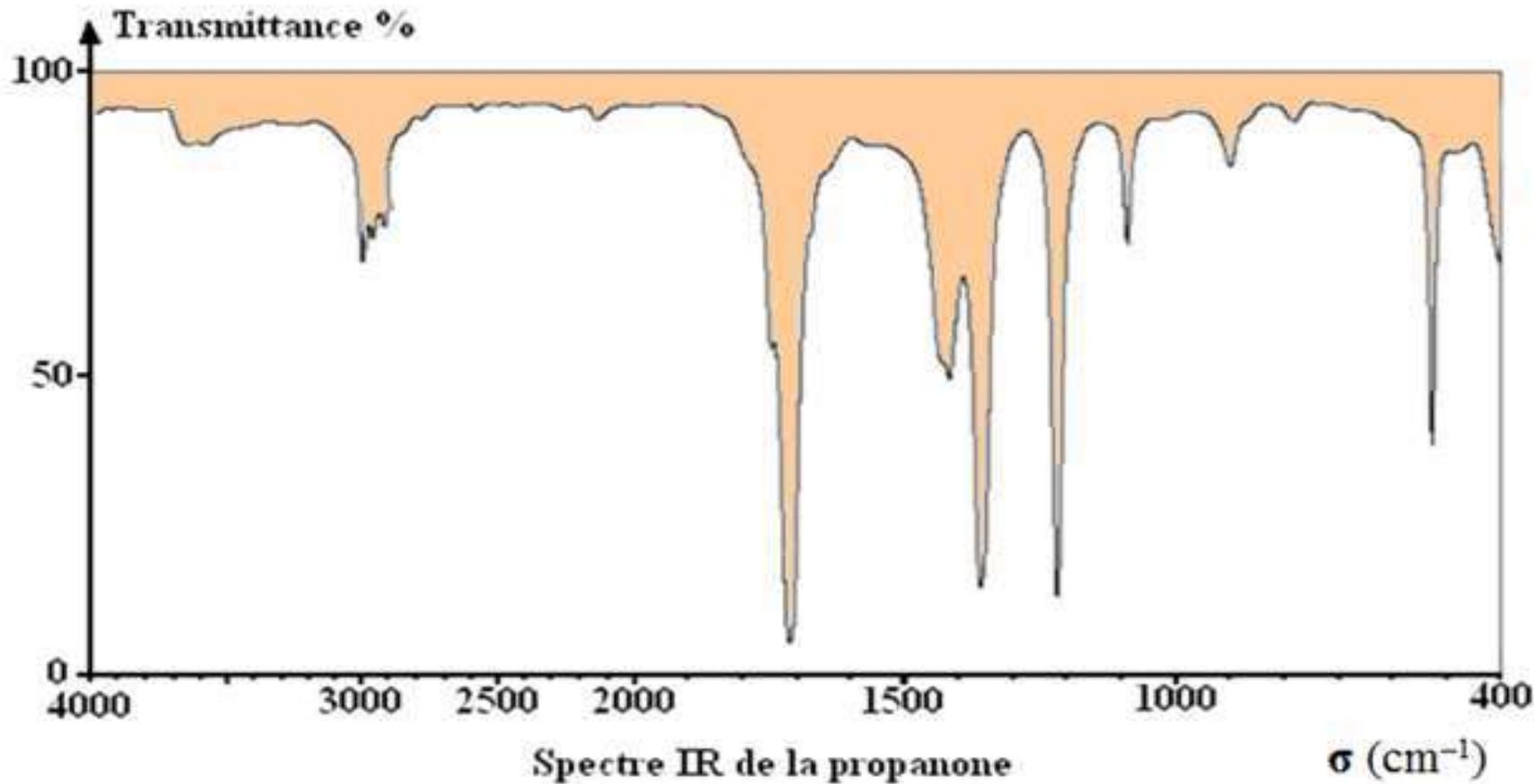
***La transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon analysé en ordonnée (elle s'exprime en pourcentage)***  
***Le nombre d'ondes  $\sigma$  en abscisse***

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{cm}^{-1})$$



**En chimie organique, les radiations infrarouges exploitées vont de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .**

**Cette spectroscopie peut se faire en phase gazeuse ou en phase condensée.**





- **Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption.**
- **Les bandes d'absorption sont orientées vers le bas.**
- **L'axe des abscisses est orienté vers la gauche. Cette échelle n'est pas toujours linéaire.**



Le nombre d'onde compris entre  
1500 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

**Cette zone ne contient qu'un nombre limité de bandes,  
correspondant à des types de liaisons particuliers**

**Chaque bande est caractérisée par :**

- 1- Sa position dans le spectre (la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance)
- 2- Sa largeur (bande large ou fine)
- 3- Son intensité (faible, moyenne ou forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance.



## Le nombre d'onde compris entre 400 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

- Il s'agit d'une zone très riche en bandes d'absorption pour les molécules organiques possédant un ou plusieurs atomes de carbone.
- Elle est généralement exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.
- Cette zone s'appelle l'empreinte digitale de la molécule.



# Utilité de la spectroscopie IR

- Les spectres IR sont constitués d'une série de bandes d'absorption. Chaque bande d'absorption est associée à un type de liaison, principalement caractérisé par les deux atomes liés et la multiplicité de la liaison.
- Les bandes d'absorption associées à chacune des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes bien précis.
- Une table des absorptions caractéristiques des liaisons dans le domaine de l'IR donne les fourchettes des nombres d'onde (souvent l'allure des bandes) pour différents types de liaison



## Explications du phénomène

- **Les spectres IR sont liés au fait que les atomes d'une molécule ne sont pas fixes, ils vibrent autour d'une position d'équilibre**
- **Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre infrarouge**
- **Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et sur les groupes caractéristiques qui y sont présents**



Liaison	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\text{--- O --- H}_{\text{libre}}$	3580 à 3650	Forte
$\text{--- O --- H}_{\text{lié}}$	3200 à 3400	Forte
$\text{--- N } \begin{matrix} \text{--- H} \\   \end{matrix}$	3100 à 3500	Moyenne
$\text{C}_\text{tri} \text{ --- H}$	3000 à 3100	Moyenne
$\text{C}_\text{tri} \text{ --- H}_{\text{Aromat}}$	3030 à 3080	Moyenne
$\text{C}_\text{tétr} \text{ --- H}$	2800 à 3000	Forte
$\text{C}_\text{tri} \text{ --- H}_{\text{Aldéhyde}}$	2750 à 2900	Moyenne
$\text{--- O --- H}_{\text{Acide carb}}$	2500 à 3200	Forte



$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ Ester	1700 à 1740	Forte
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ Aldéhyde, Cétone	1650 à 1730	Forte
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ Acide	1680 à 1710	Forte
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	1625 à 1685	Moyenne
$\text{C} = \text{C}$ Aromatiq	1450 à 1600	Moyenne
$\text{C}_{\text{tét}} - \text{H}$	1415 à 1470	Forte
$\begin{array}{c}   \\ \text{---} \text{C} - \text{O} - \\ \text{---} \end{array}$	1050 à 1450	Forte
$\begin{array}{c}   \\ \text{---} \text{C} - \text{C} - \\ \text{---} \end{array}$	1000 à 1250	Forte



## Les notations

- L'intensité traduit l'importance de l'absorption.
- $\text{-- O -- H}_{\text{libre}}$  sans liaison hydrogène et  $\text{-- O -- H}_{\text{lié}}$  avec liaison hydrogène.
- $\text{C}_{\text{tri}}$  correspond à un carbone trigonal engagé dans une double liaison.
- $\text{C}_{\text{téti}}$  correspond à un carbone tétragonal engagé dans quatre liaisons simples.



# Bandes C – H

- Le nombre d'ondes  $\sigma_{C-H}$  est voisin de 3000 cm<sup>-1</sup> et dépend de la nature du carbone.
- Il est plus faible pour un atome de carbone tétragonal (Ctét) que pour un atome de carbone trigonal (Ctri).
- Ceci permet de repérer un groupe alcène de type H – C = C.
- Le spectre des alcanes présente aussi une absorption intense vers 1460 cm<sup>-1</sup>. Elle est liée à la déformation angulaire des liaisons C – H.
- Les liaisons C – H se retrouvant dans de très nombreuses molécules organiques, des bandes d'absorption aux alentours de 1460 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> se retrouvent dans la plupart des spectres infrarouges.



# **Bandé C = C**

**La liaison C = C des alcènes se repère par une bande d'absorption intense vers 1640 cm<sup>-1</sup>.**



# Bandé C = O

- La liaison C = O est présente dans de nombreuses molécules organiques telles que les aldéhydes, cétones, acide carboxyliques, esters, amides,...
- La position de la bande d'absorption dépend de la nature de la fonction.
- Elle est généralement comprise entre 1650 cm<sup>-1</sup> et 1750 cm<sup>-1</sup>.
- Lorsque la liaison C = O est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C = O est affaiblie et le nombre d'onde correspondant diminue.



# Bandé C – O

- La liaison C – O est présente dans les alcools, les acides carboxyliques,...
- Sa bande d'absorption se situe entre 1070 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup>.



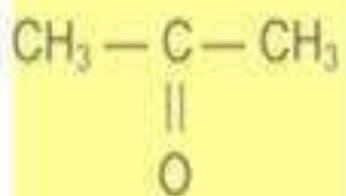
**La spectroscopie IR permet d'identifier la présence de certains types de liaison au sein d'une molécule et, la plupart du temps, d'en déduire la nature des groupes caractéristiques de cette molécule.**

Transmittance %

100

50

0



Bande large et  
moyenne due aux  
liaisons C – H

Bande fine et  
forte due à la  
liaison C = O

4000

3000

2500

2000

1500

1000

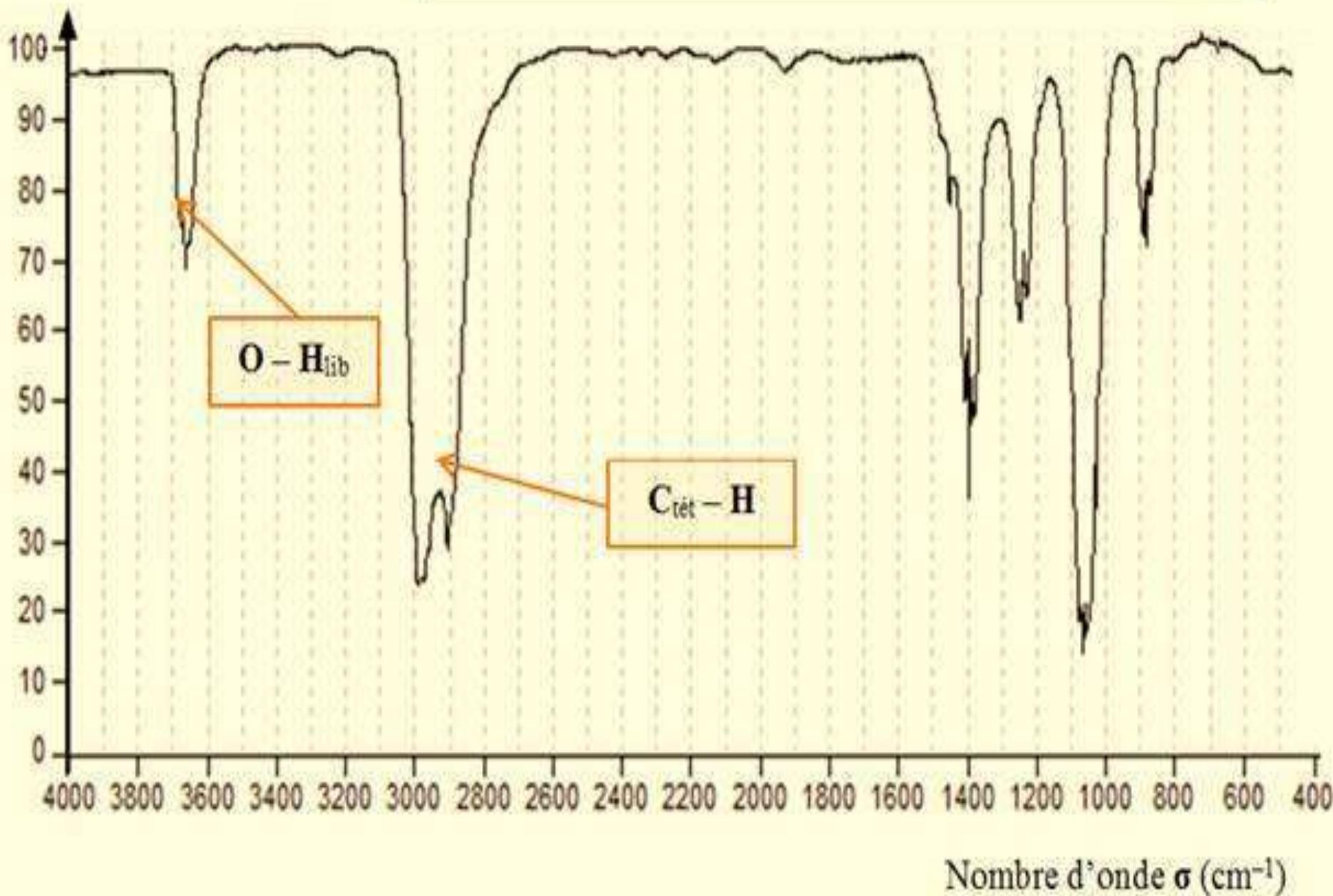
400

Spectre IR de la propanone

$\sigma$  (cm<sup>-1</sup>)

Transmittance %

## Spectre infrarouge de l'éthanol à l'état gazeux





# La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

- La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse largement utilisée au laboratoire.
- Elle permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule et informe sur leur environnement chimique, c'est-à-dire sur le nombre et la nature des atomes de leur environnement proche



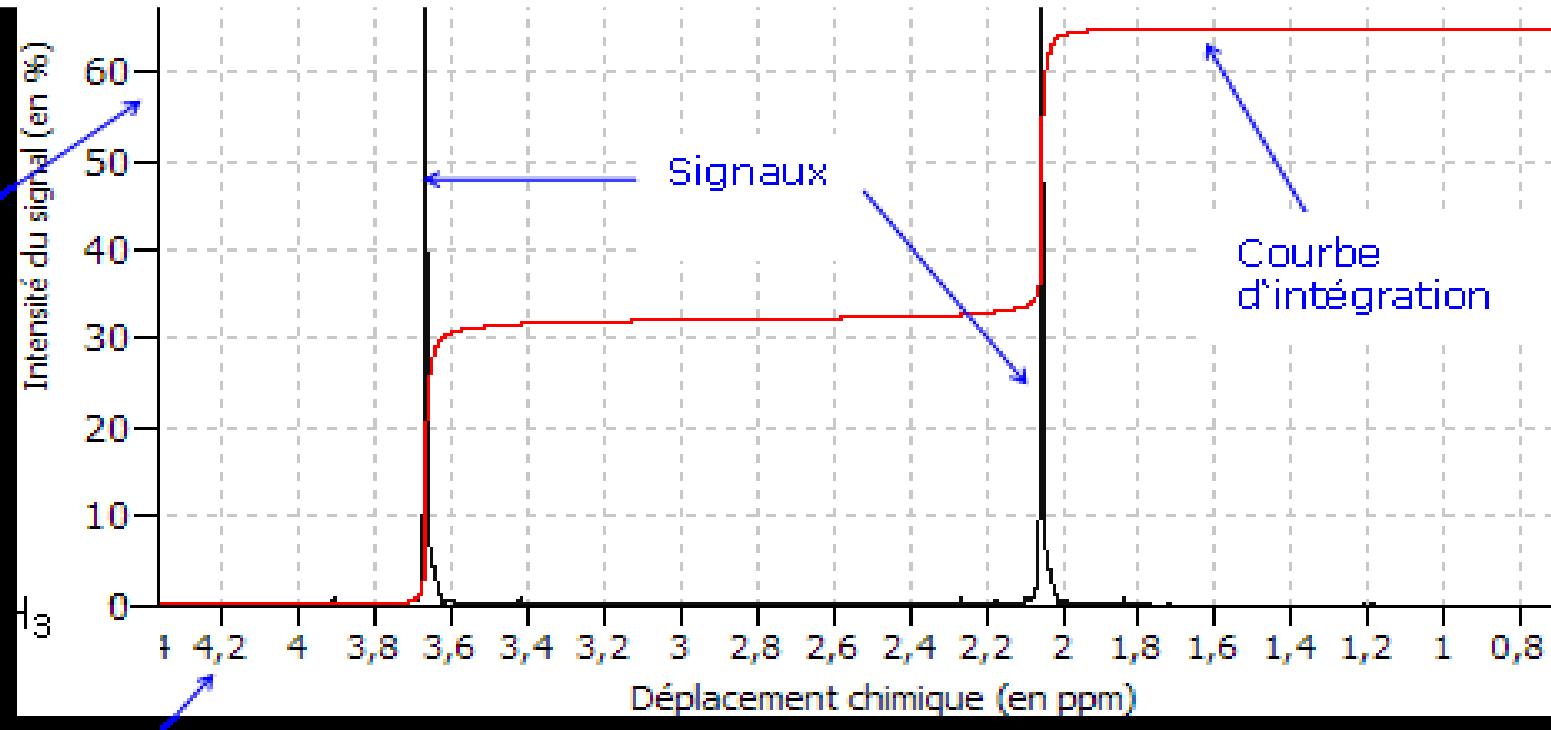
## Explications du phénomène

**un noyau d'atome hydrogène d'une molécule placée dans un champ magnétique peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est exposé à certaines ondes électromagnétiques:**

**la fréquence associée à ce quantum est appelée fréquence de résonance. Ce phénomène est appelé Résonance Magnétique Nucléaire.**

## Le spectre RMN

On ne précise pas la grandeur en ordonnée



Le déplacement chimique s'exprime en ppm (ou parties par million)

**Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène.**



## L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes d'hydrogène influe sur...

1- la position du signal, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique  $\delta$ .

Le déplacement chimique  $\delta$  d'un atome d'hydrogène dépend des atomes présents dans son environnement, Son unité est la ppm (partie par million =  $10^{-6}$ ). Il est lié à la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène.

2- la multiplicité du signal : c'est le nombre de pics le composant.



Le déplacement chimique est défini ainsi

$$\delta = \frac{\nu_L - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

$\nu_L$  est la fréquence de résonance du proton dans la molécule étudiée

$\nu_{ref}$  est la fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence (le tétraméthylsilane)

$\nu_0$  est la fréquence de résonance du proton isolé

$10^6$  est un facteur multiplicatif permettant de faire apparaître sur l'axe des valeurs sans puissance de 10.

L'origine de l'axe des abscisses est sur le signal du TMS



## Notion de protons équivalents

Définition : deux protons sont magnétiquement équivalents s'ils résonnent à la même fréquence.

*Cela se produit lorsque des protons ont le même environnement*

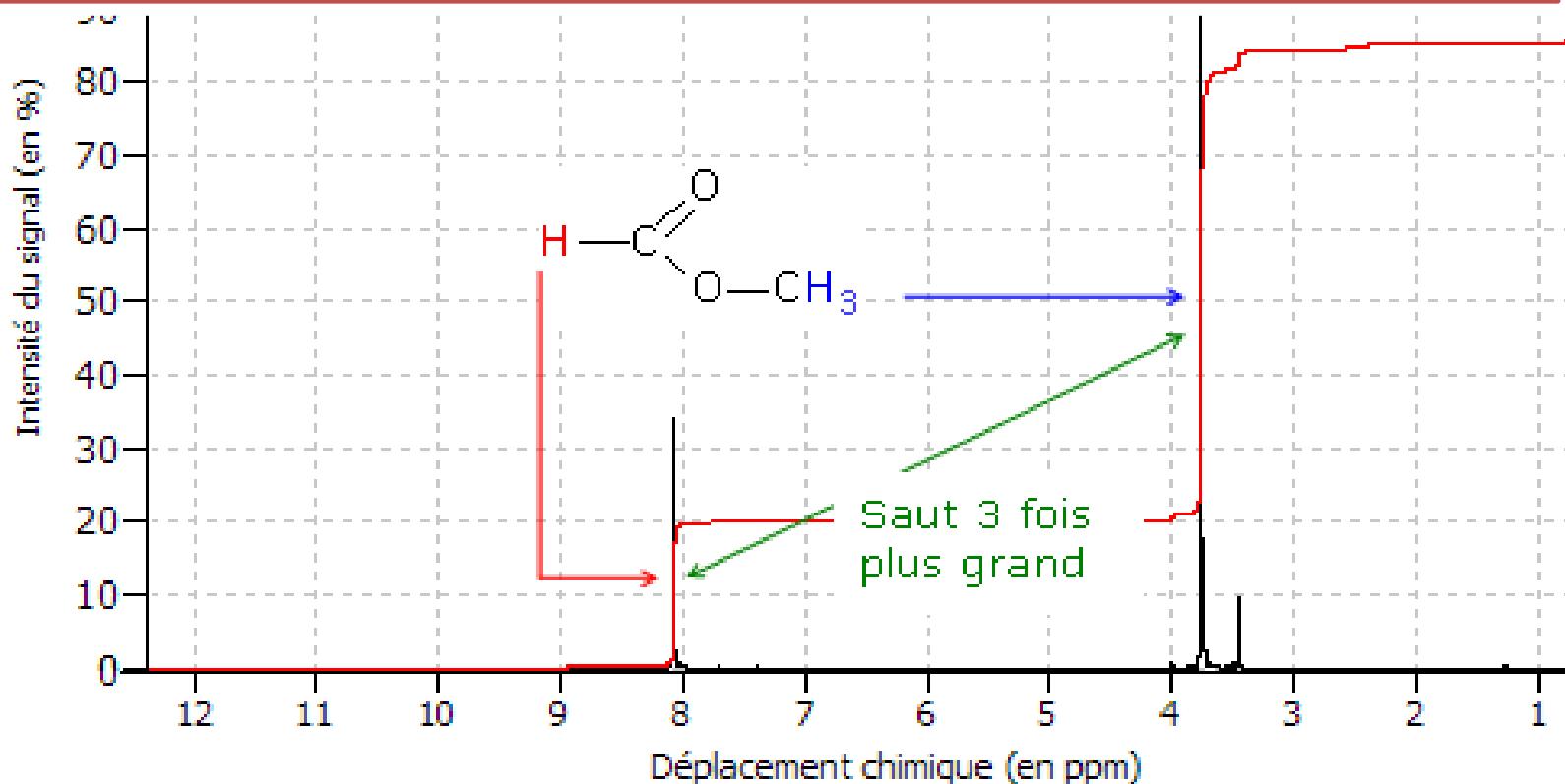
## Valeur des déplacements chimiques

La valeur du déplacement chimique d'un signal dépend de l'environnement du proton correspondant. Le déplacement chimique augmente si un atome ou un groupe d'atomes voisins du proton est très électronégatif.

Des tables regroupent les déplacements chimiques des protons dans les différents environnements possibles.

## Courbe d'intégration

Elle est constituée de paliers successifs, dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.



Le spectre du méthanoate de méthyle présente deux signaux. Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal à 3,8ppm est trois fois plus grand que le saut correspondant au signal à 8,1ppm. Dans la molécule étudiée, il y a donc trois fois plus de protons en résonance à 3,8ppm qu'à 8,1ppm.

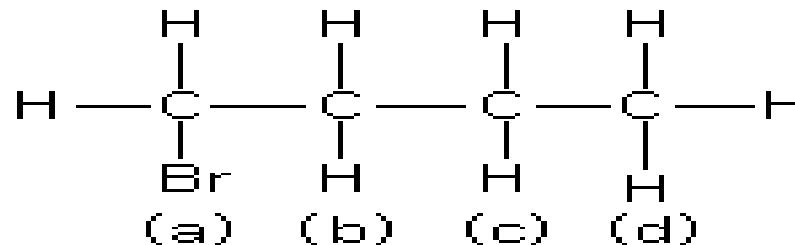
### Multiplicité des signaux

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

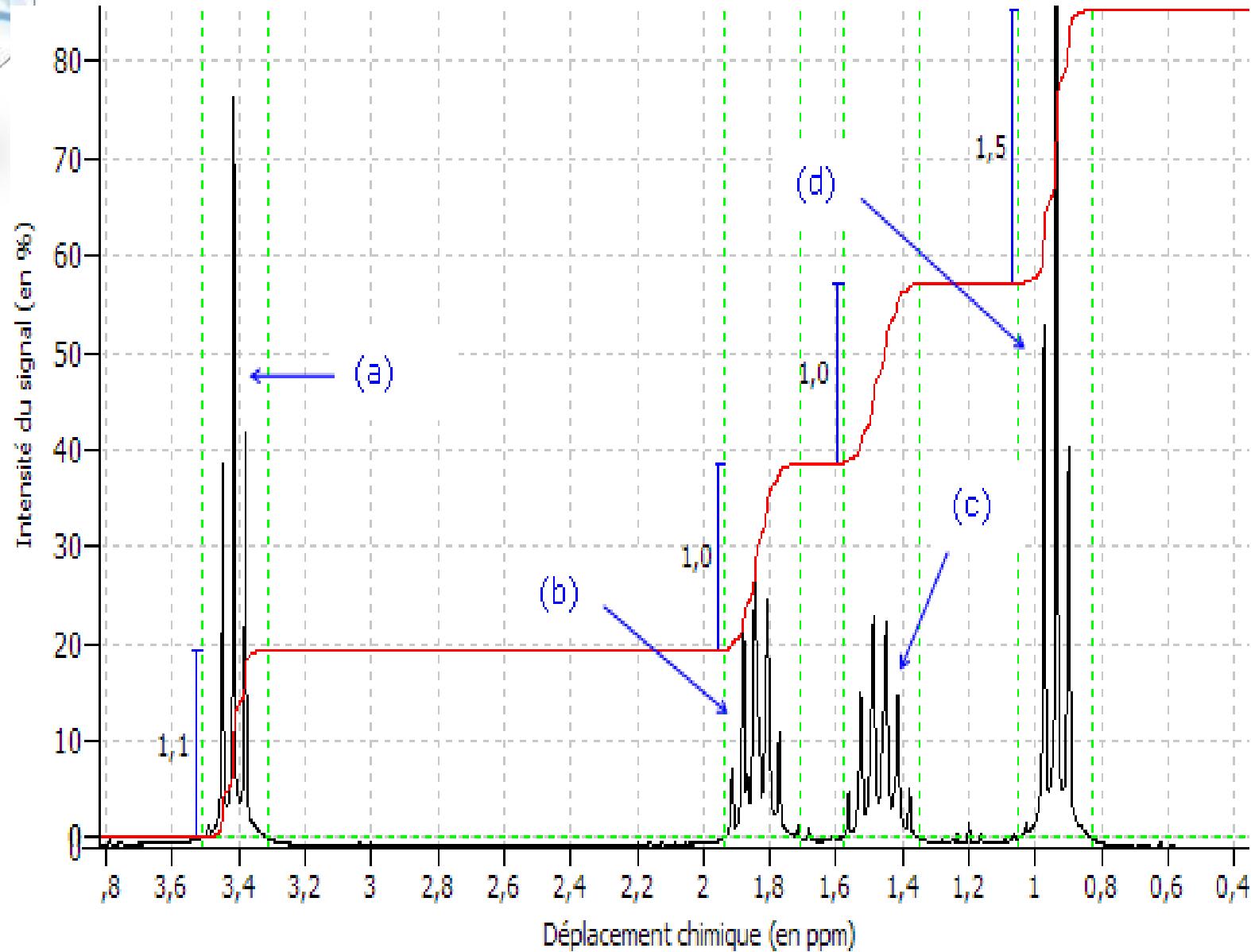
Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet (doublet, triplet, quadruplet,...) Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des **protons voisins non équivalents**.

## Règle des (n + 1)-uplets

Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons ( b) non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
groupe (a)	2	2	3	2
groupe (b)	2	4	5	2
groupe (c)	2	5	6	2
groupe (d)	3	2	3	3





## Méthode d'analyse d'un spectre RMN

- 1. Compter le nombre de signaux** pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- 2. Utiliser la courbe d'intégration** pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.
- 3. Analyser la multiplicité de chaque signal** pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.
- 4. Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques** pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.