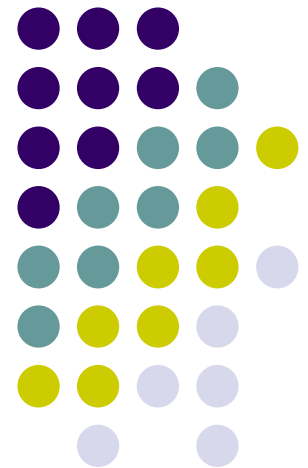
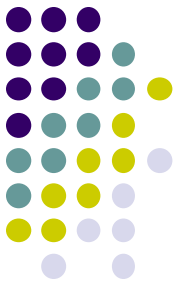

METHODES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE



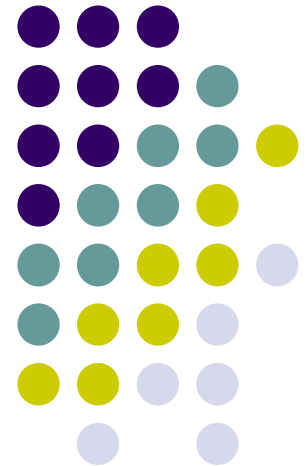
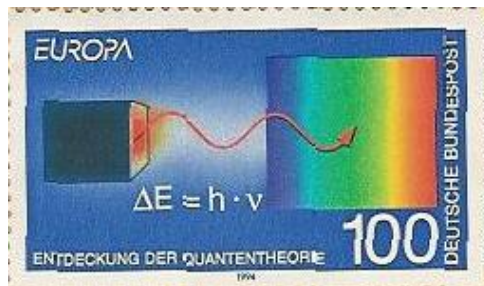
SOMMAIRE



- *Chapitre I* : PRINCIPES GENERAUX DE LA SPECTROSCOPIE
- *Chapitre II* : SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE
- *Chapitre III* : SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE
- *Chapitre IV* : SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN¹H)
- *Chapitre V* : SPECTROMETRIE DE MASSE

Chapitre I

PRINCIPES GENERAUX DE LA SPECTROSCOPIE

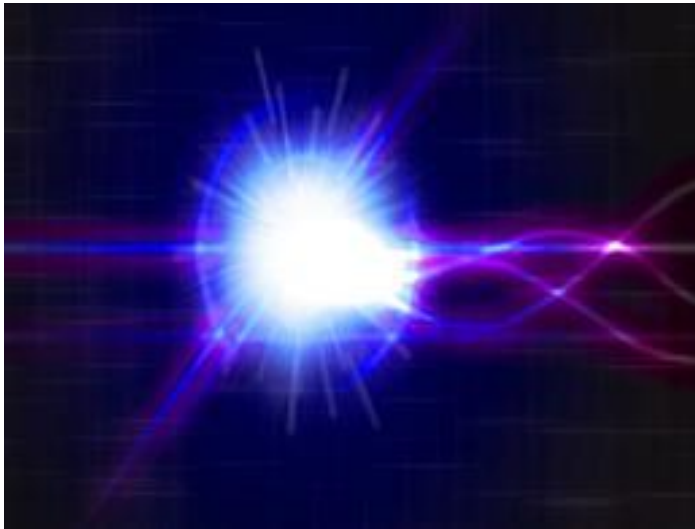


DEFINITION & DOMAINES D'APPLICATION

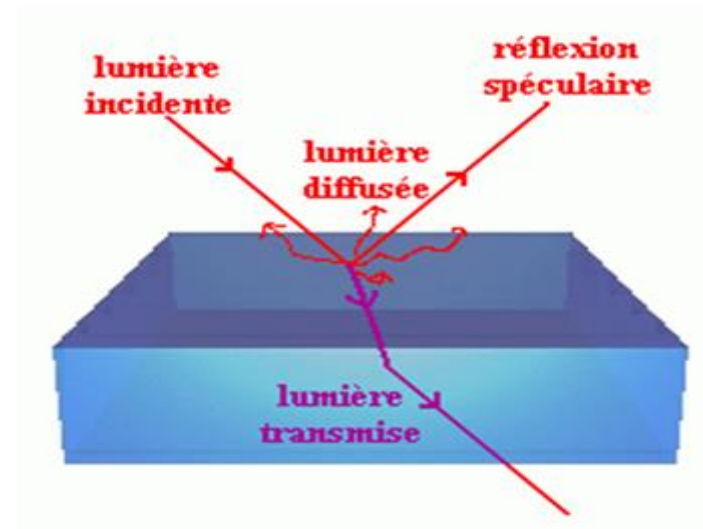


- *Spectroscopie :*

Analyse du rayonnement électromagnétique **émis**, **absorbé** ou **diffusé** par les atomes ou les molécules.



*-la lumière émise par
une source lumineuse*



*-la lumière transmise ou
réfléchi par
un corps absorbant.*

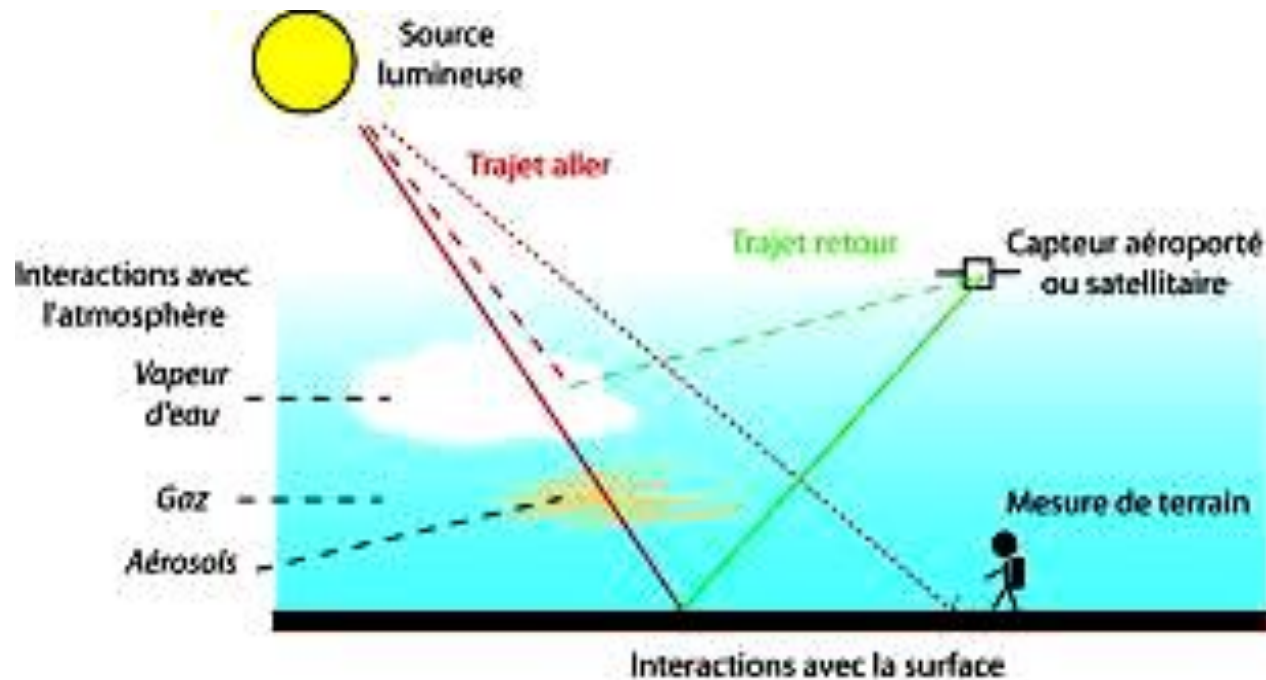
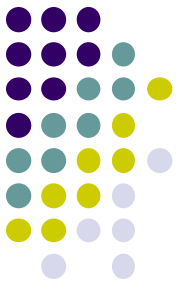


- Comment ? **Interaction** des rayonnements électromagnétiques avec la matière

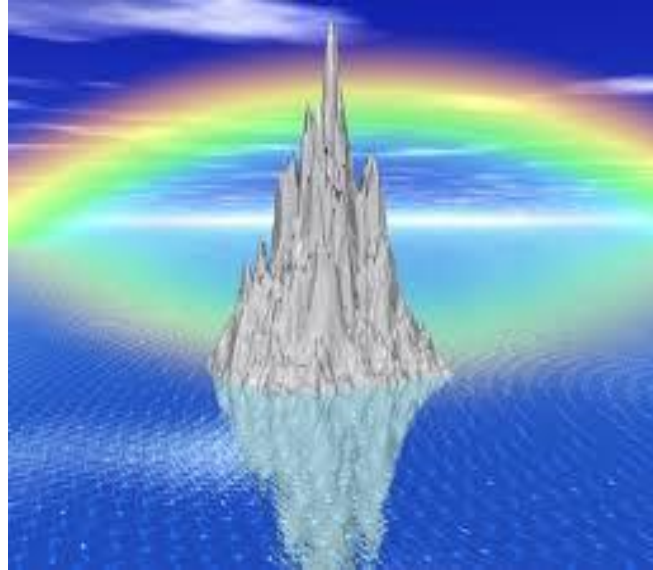
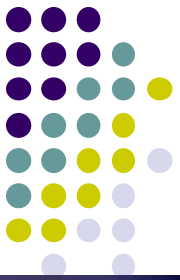
Informations sur :

- identité
- structure
- niveaux énergétique

- **L'interaction entre lumière et matière est à l'origine de la majeure partie des phénomènes électriques, magnétiques, optiques et chimiques observables dans notre environnement proche**



Exemple : Arcs en ciel



L'arc-en-ciel est un phénomène atmosphérique où les différentes couleurs composant la lumière blanche provenant du Soleil sont séparées par les gouttelettes d'eau qui jouent le rôle de prisme)



Rayon solaire
réfracté et réfléchi
avant de subir une
seconde réfraction
en sortant de la
gouttelette d'eau

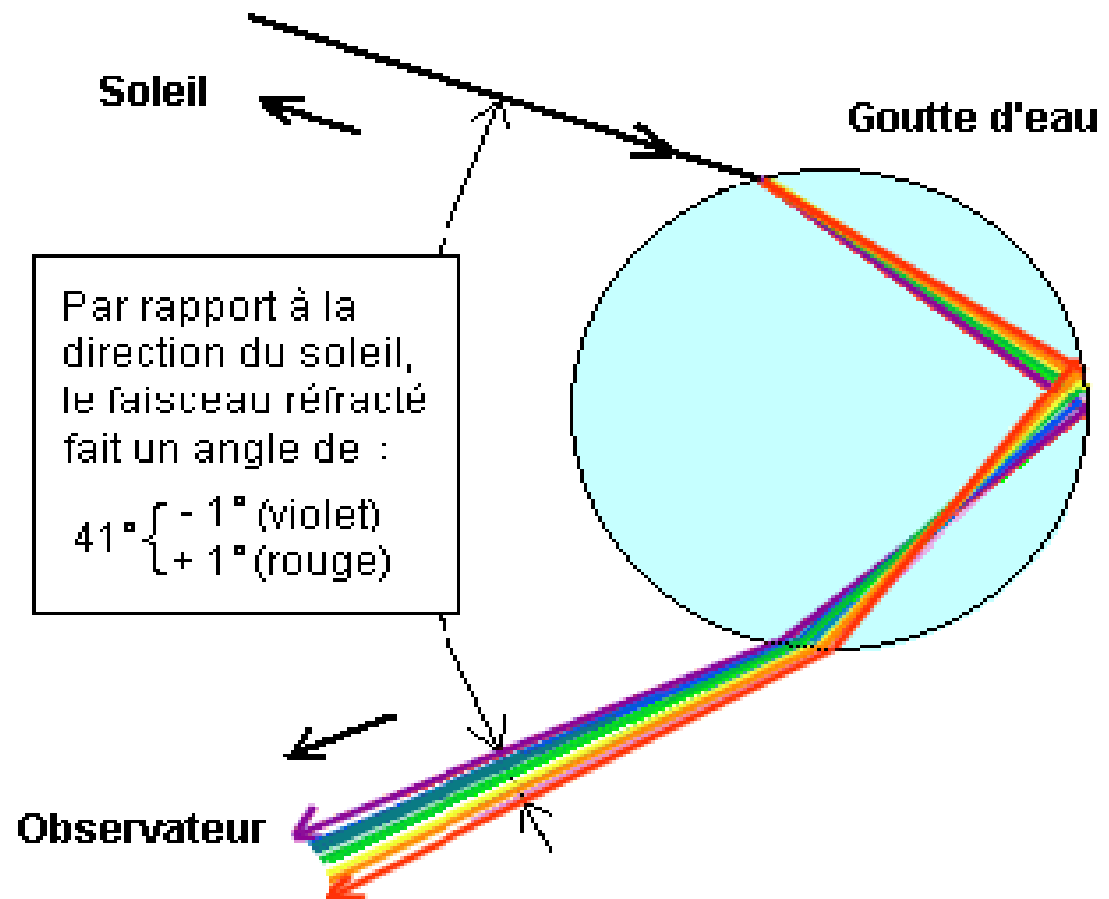


Fig. 1 - Réflexion et réfraction par une goutte d'eau

- Domaines d'application

- Explication d'un grand nombre de phénomènes qui nous entourent :

couleurs



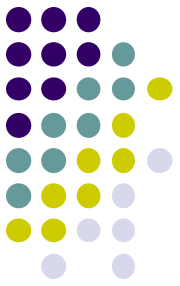
arc en ciel



astres



éclair



Dans les laboratoires :

- identification des molécules
- détermination des structures
- détermination des niveaux énergétiques
- mesure des cinétiques de réaction
- détermination des mécanismes réactionnels
- Dosages ...

Recherche de traces de molécules

- police scientifique
- œuvres d'art ...

Analyses médicales

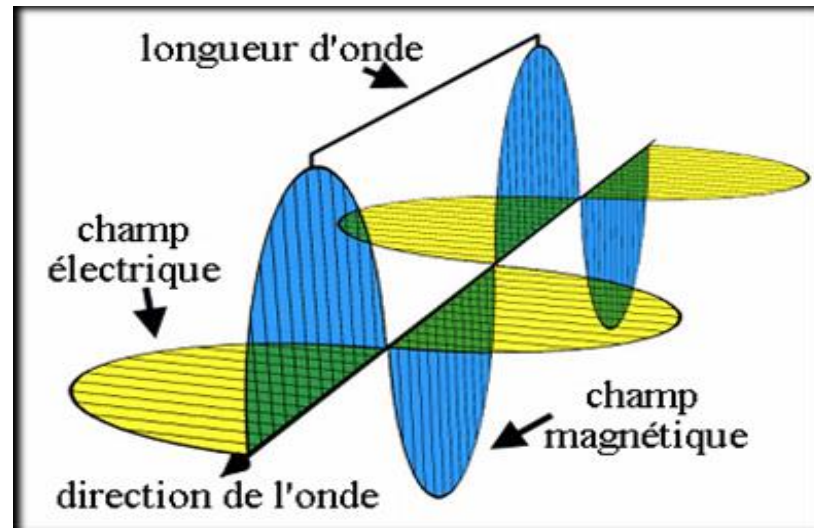
- IRM
- Scintigraphie ...



II - INTERACTION RAYONNEMENT-MATIERE

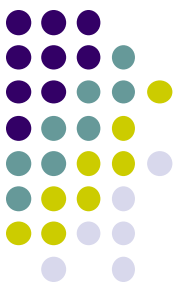
II.1 - Rayonnement

- Nature ondulatoire :



Onde = Deux champs oscillants

- ✓ champ électrique E et champ magnétique H
- ✓ perpendiculaires entre eux
- ✓ perpendiculaires à la direction de propagation



- **Caractérisé par :**

fréquence (Hertz)

$$\nu = \frac{1}{T}$$

période (seconde)

longueur d'onde (mètre)

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

vitesse de la lumière
($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

nombre d'onde (cm^{-1} ou m^{-1})

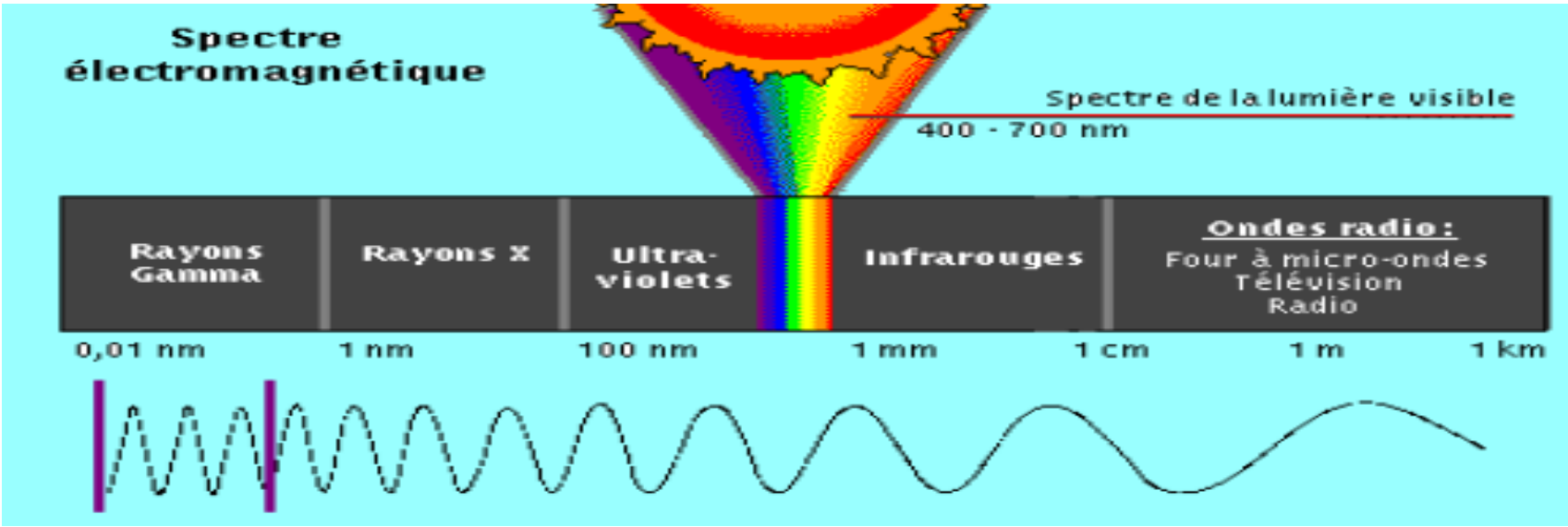
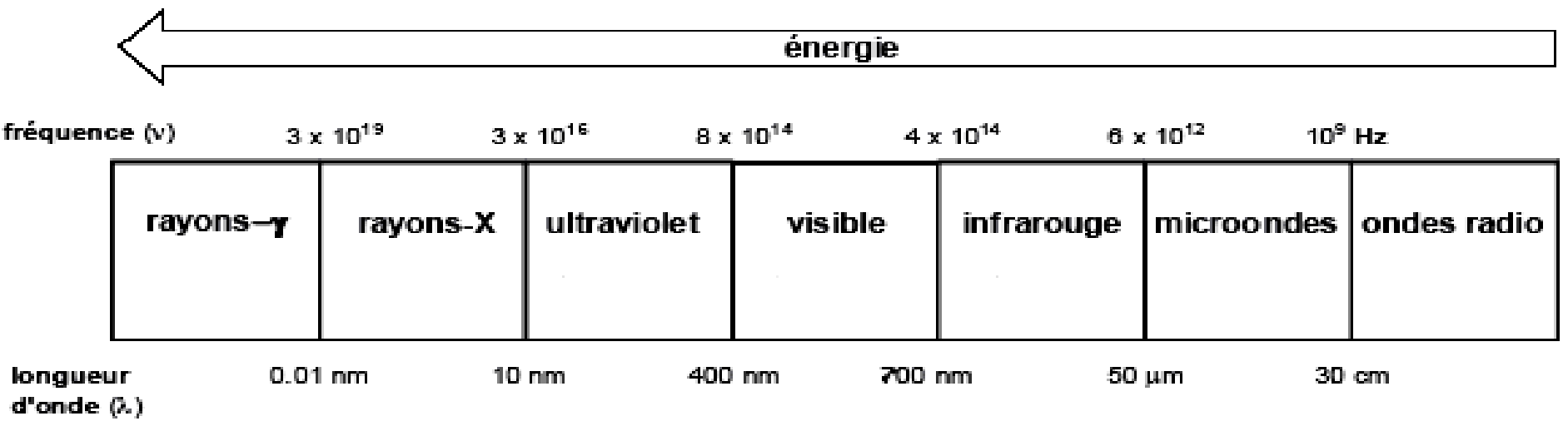
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Relation de Planck :

Energie : $E = h\nu$

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

● Ensemble des radiations = **spectre électromagnétique**

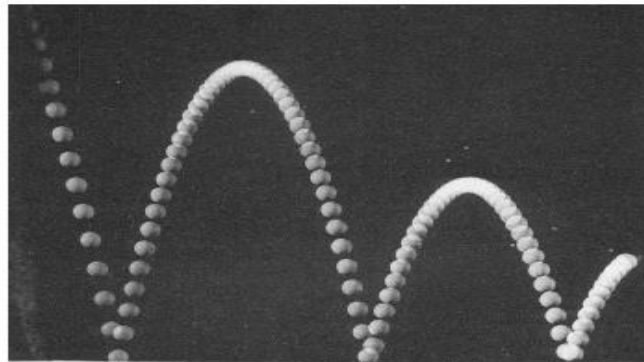


- Nature corpusculaire : Grains de lumière

Nature ondulatoire ne permet pas à elle seule d'interpréter les phénomènes d'interaction entre lumière et matière

Planck & Einstein proposent la théorie des quanta :
Lumière composée de grains d'énergie : les photons

Photon : particule se propageant à la vitesse de la lumière ayant un quantum d'énergie :
 $E = h\nu$; h : constante de Planck





II.2 - Niveaux d'énergie moléculaire

- Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques.

Cas d'une molécule

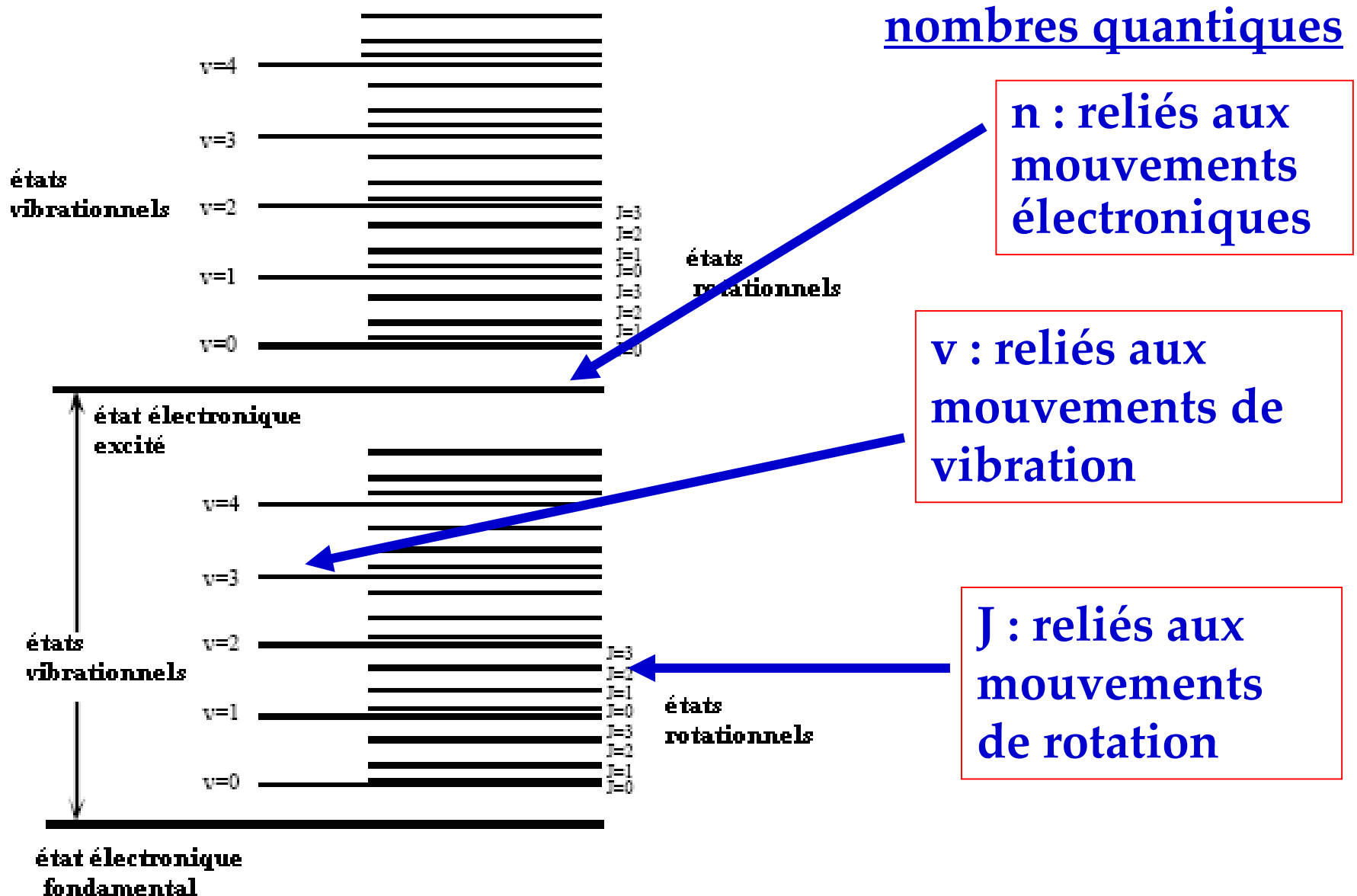
Energie totale :

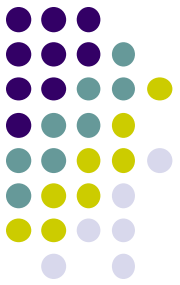
$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{spin}}$$

Ordres de grandeurs très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \gg E_s$$

• Diagramme des niveaux d'énergie





Population

La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états.

Nombre de particules sur un niveau énergétique donné

- Population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la **loi de distribution de Maxwell-Boltzmann** :

$$N_i / N_0 = (g_i / g_0) e^{-((E_i - E_0) / kT)}$$

$$N_i / N_0 = (g_i / g_0) e^{-((E_i - E_0) / kT)}$$

N_i : nombre de particules dans l'état excité i

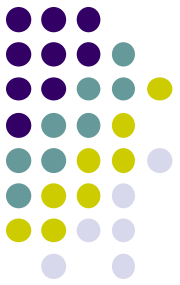
N_0 : nombre de particules dans l'état fondamental 0

g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0

E_i et E_0 : énergie des états i et 0

k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T : température en Kelvin



$g = 5$



$g = 3$



Niveau d'énergie

non dégénéré

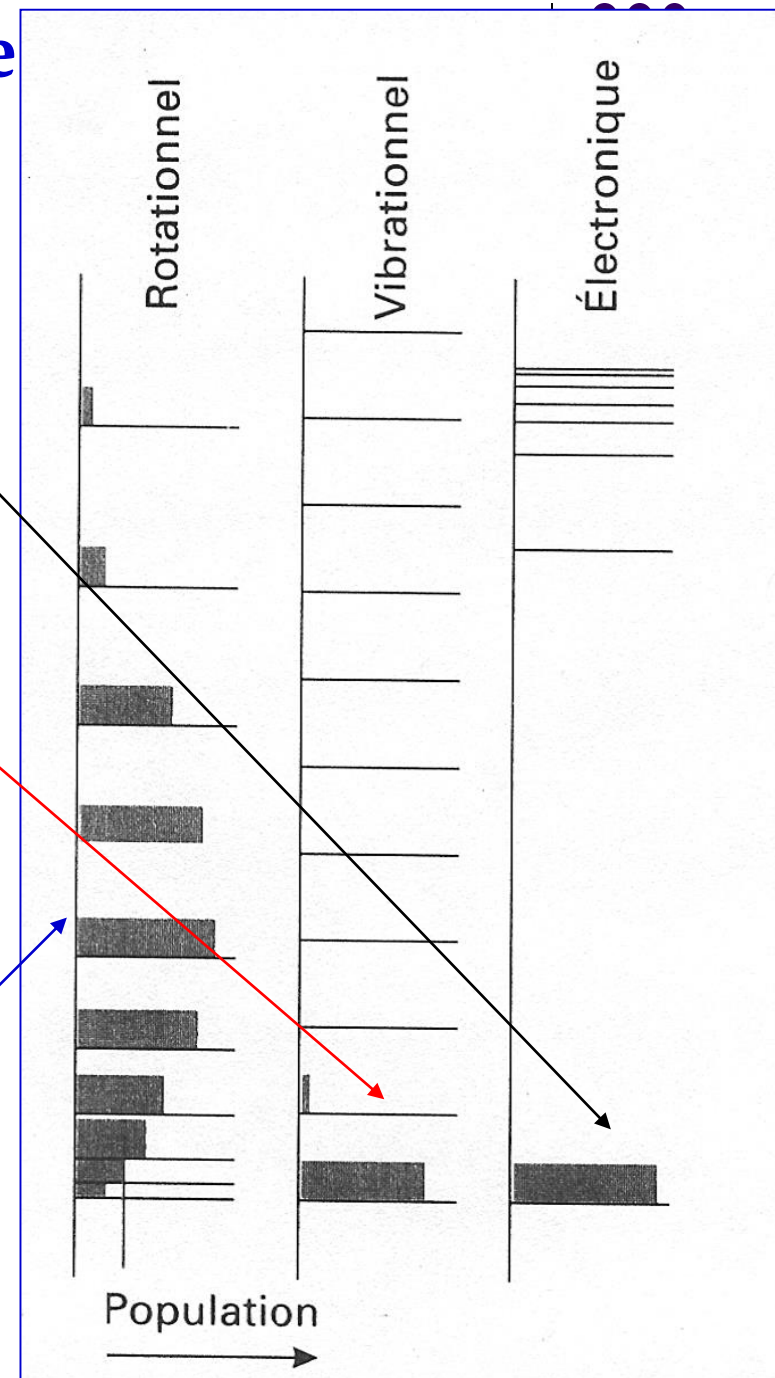


Conséquence : à la température ordinaire

Electronique : seul le niveau fondamental est peuplé

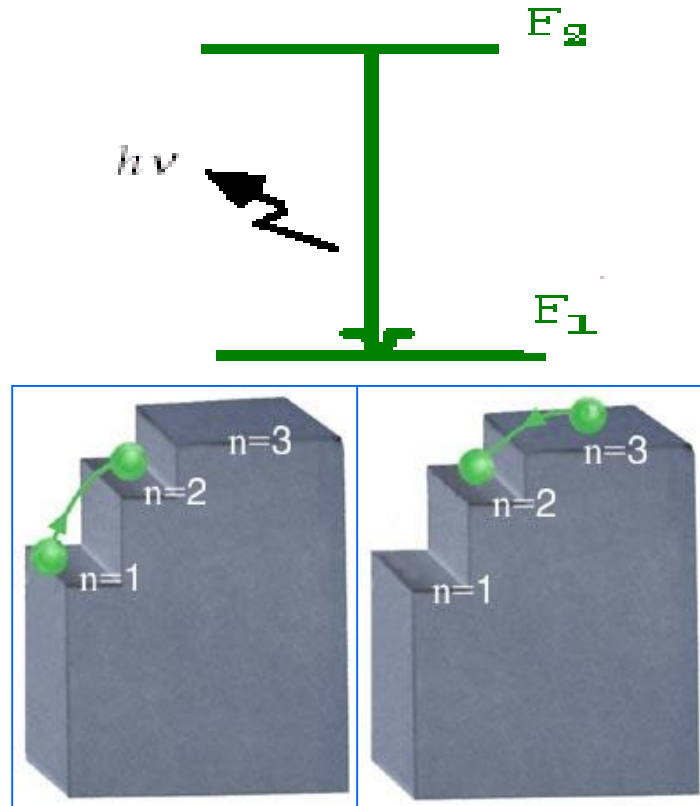
Vibrationnel : niveau vibrationnel fondamental peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques % sur le premier niveau excité

Rotationnel : un certain nombre de niveaux rotationnels largement peuplés

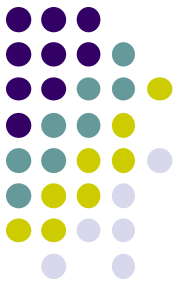


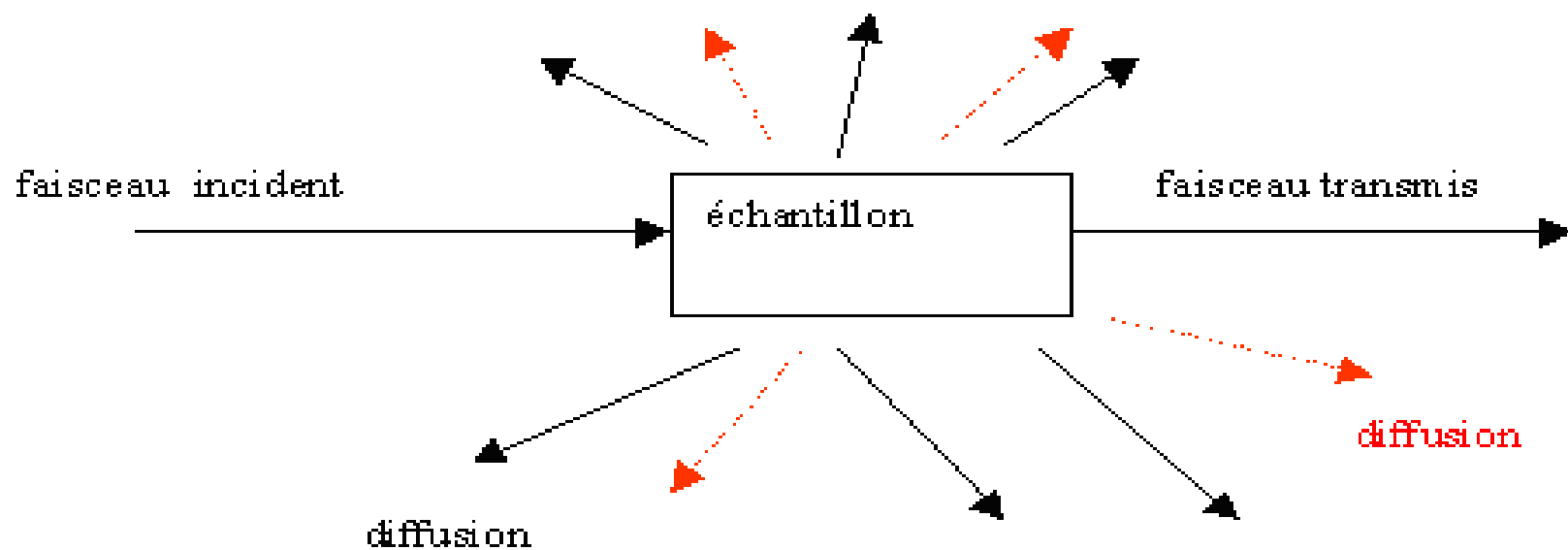
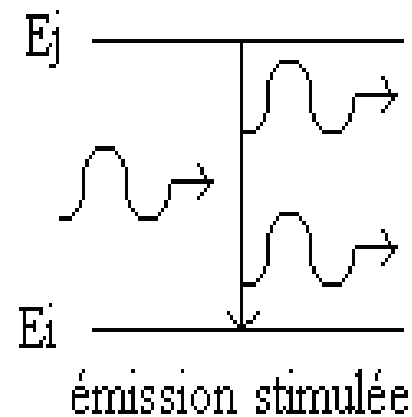
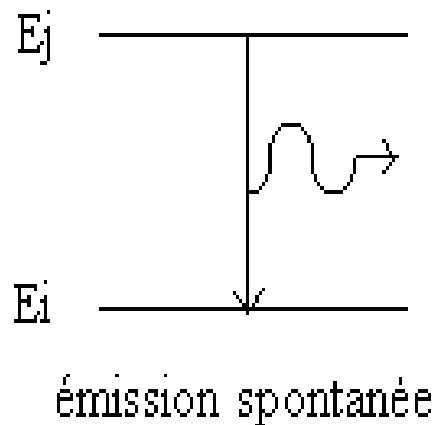
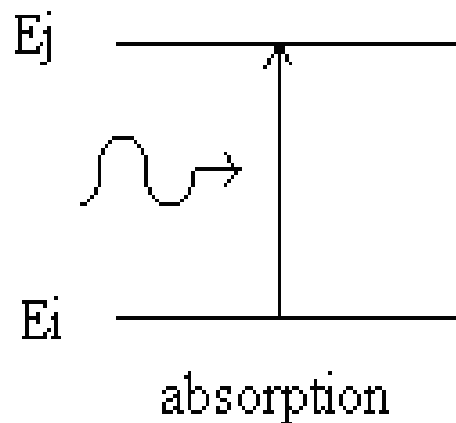
II.3 - Interaction entre l'onde et la matière

- Echanges d'énergie par quanta : $\Delta E = h\nu$.



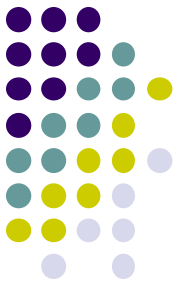
- Quatre processus à la base des phénomènes spectroscopiques :





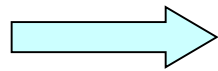
- Interaction : Le rayonnement electr. entraine une perturbation du mouvement interne moléculaire d'où **transition d'un niveau d'énergie donné vers un autre niveau d'énergie** dépendant du mouvement provoqué

Radiation absorbée	Effet sur la matière
Ondes radio	Transitions de spins nucléaires (résonance magnétique nucléaire RMN)
Micro-onde	Rotation moléculaire. Transitions de spins électroniques (résonance paramagnétique électronique RPE)
Infrarouge	Rotation et vibration moléculaire
Visible et ultraviolet	Saut des électrons de valence
Rayons X	Extraction des électrons des couches internes de l'atome



III - REGLES DE SELECTION

Interaction onde électromagnétique-matière
est un **phénomène quantique**.

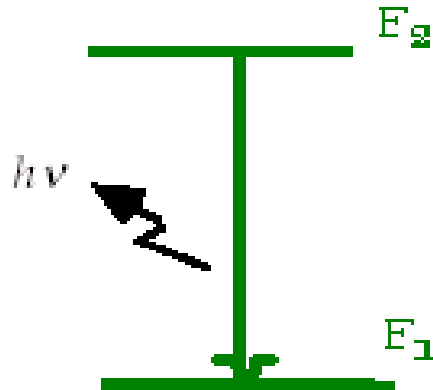


règles de sélection

**Les règles de sélection déterminent si
une transition est autorisée ou interdite.**

2 conditions :

- fréquence de la lumière correspond à l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux moléculaires concernés



- mouvement provoque, à la même fréquence, la variation du moment dipolaire μ du système.



μ moment dipolaire électrique :
transitions de type dipolaire électrique

Spectres dans **UV, visible et IR**

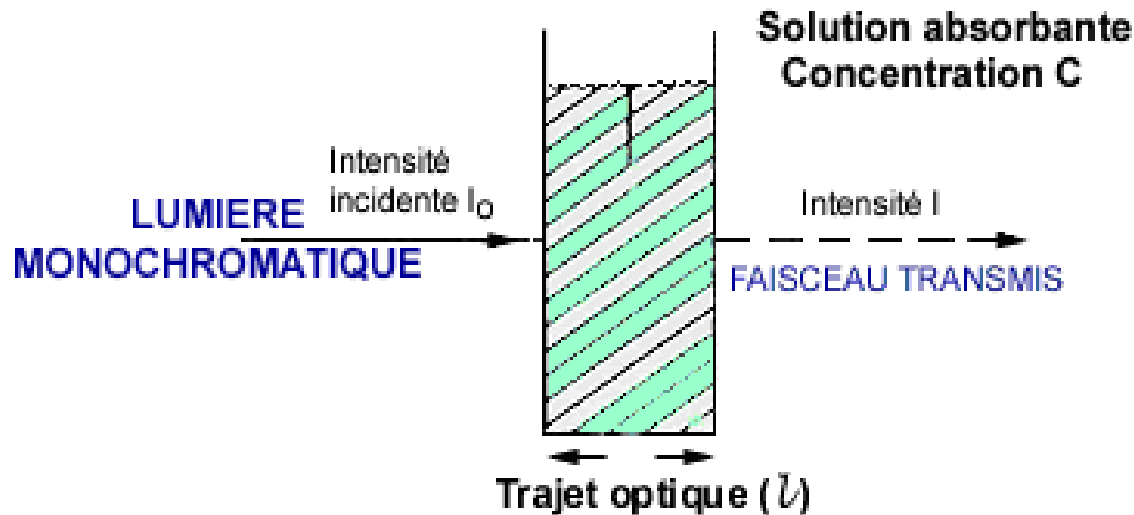
μ moment dipolaire magnétique :
transitions de type dipolaire magnétique

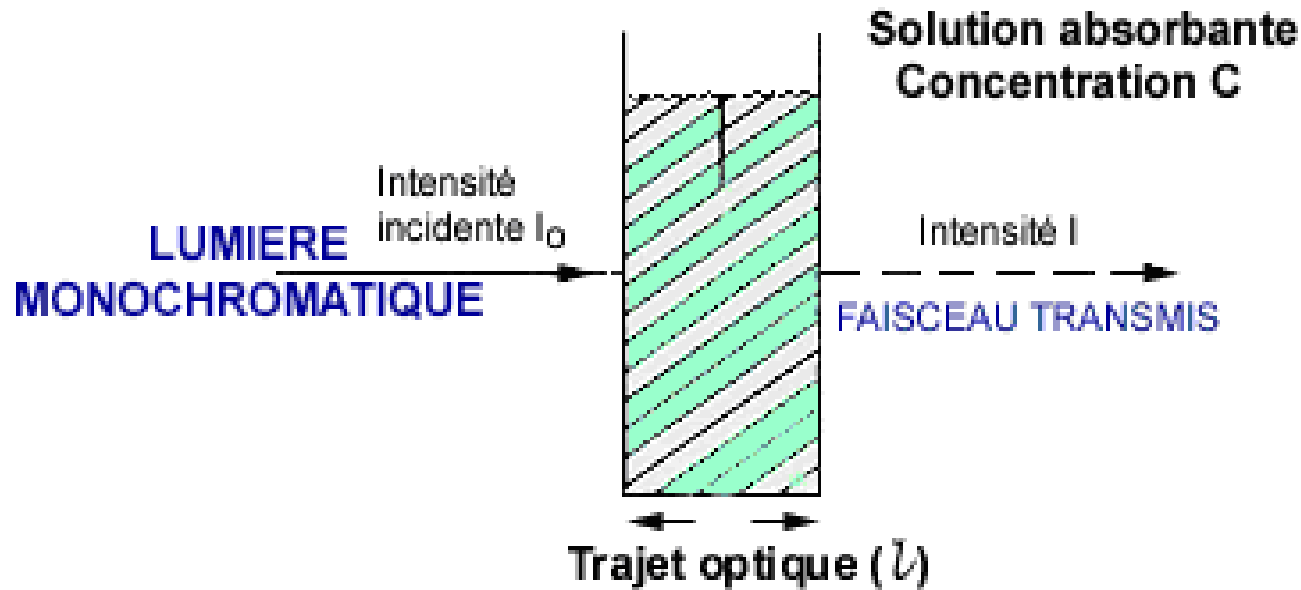
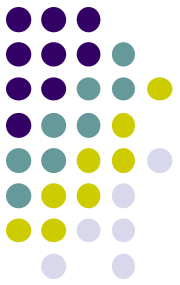
Phénomènes de **résonance magnétique**
nucléaire et de **résonance paramagnétique**
électronique

IV - LOI D'ABSORPTION DE LA LUMIERE - LOI DE BEER-LAMBERT



- Lumière sur un milieu homogène de longueur ℓ (trajet optique) :
une partie de cette lumière incidente notée I_0 absorbée par le milieu
le reste, noté I , transmis

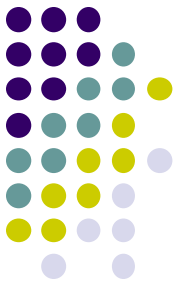




- La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration **C** contenue dans une cuve de longueur l est donnée par :

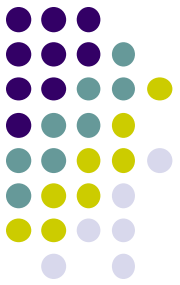
Loi de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \varepsilon l C$

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon \ell C$$



- **A** : absorbance
- **ℓ** : épaisseur de la cuve exprimée en centimètres
- **ε** : coefficient d'extinction. C'est une grandeur caractéristique du composé.
 - Si concentration en gramme par litre, ε : coefficient d'extinction spécifique.
 - Si concentration en mole par litre, ε : coefficient d'extinction molaire.

Transmission : $T = I / I_0$ $\log (1/T) = A$
Pourcentage de la transmission (% T) : transmittance

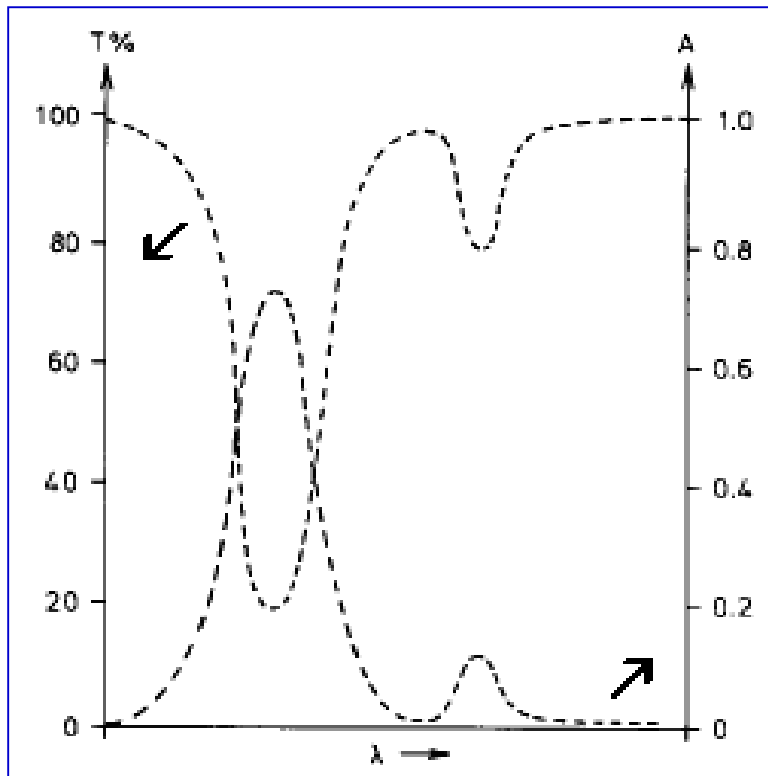


- Validité de la loi de Beer-Lambert
- Lumière monochromatique
- Faibles concentrations
- La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...)
- La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique.

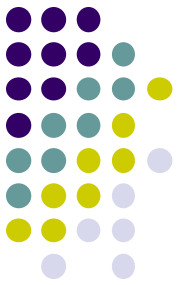
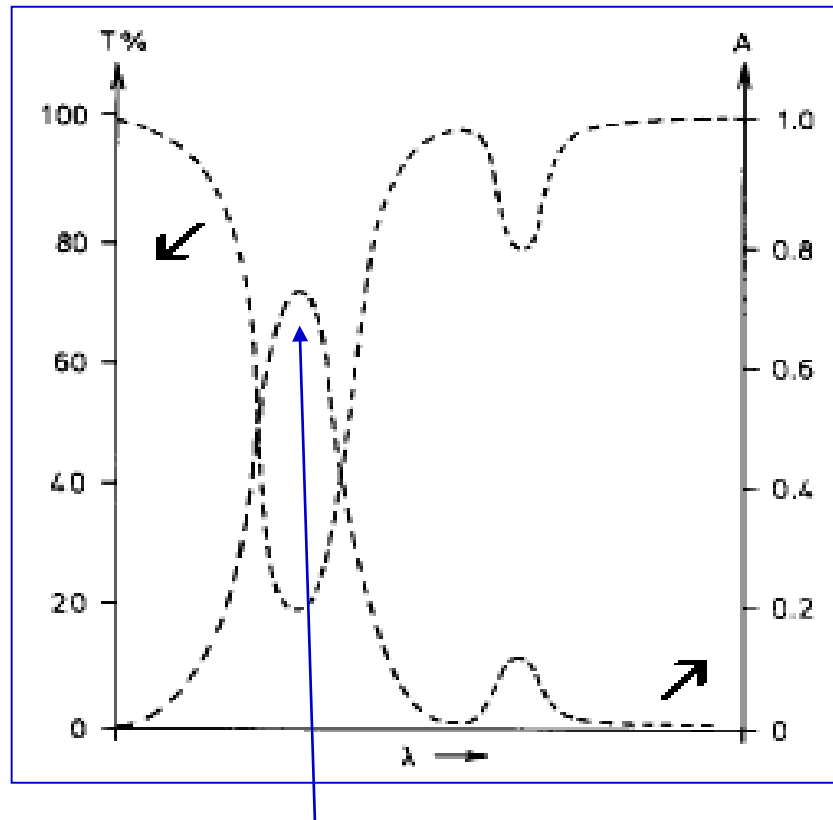
V - SPECTRE D'ABSORPTION



- Enregistrement graphique - avec un spectrophotomètre - :

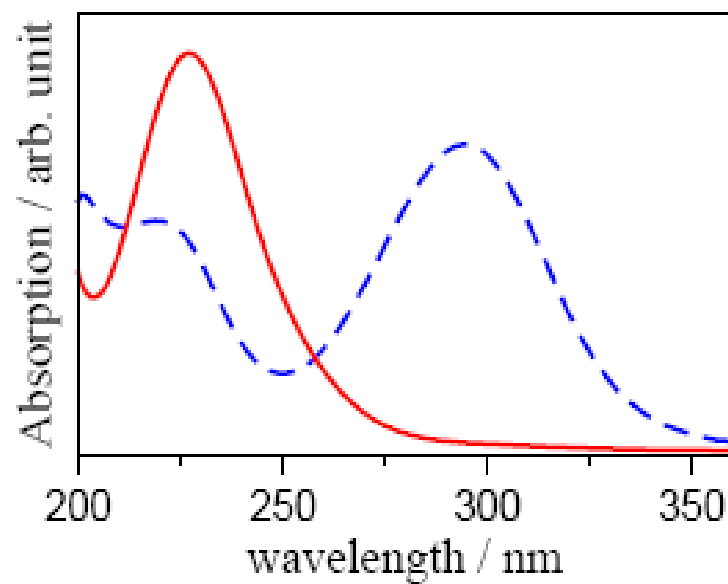
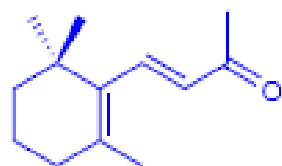
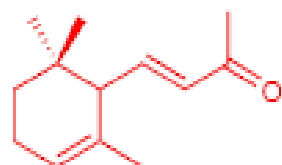


Quantité de lumière
absorbée ou transmise
fonction de
Longueur d'onde,
fréquence ou nombre
d'onde

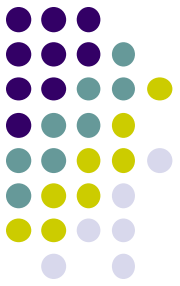


Position du maximum d'une bande d'absorption :
longueur d'onde de la radiation qui a provoqué la transition

Intensité : liée au moment dipolaire



*signature spectrale
très différente*



FIN DU CHAPITRE I