

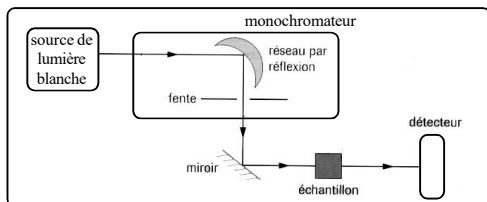
ANALYSE SPECTRALE

Une espèce chimique est susceptible d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. L'étude de l'intensité du rayonnement (absorbé ou réémis) en fonction des longueurs d'onde s'appelle l'analyse spectrale. Selon les longueurs d'onde considérées, différentes informations sur la structure de l'espèce étudiée peuvent être collectées. Nous allons étudier trois spectroscopies couramment utilisées.

1. LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.

1.1. PRINCIPE & DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par la source est décomposée par le prisme ou un réseau. Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser (échantillon). un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.



Un spectrophotomètre comporte:

- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit $\Delta\lambda$ (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde λ appelée «bande passante». On peut faire varier la longueur d'onde λ dans des domaines déterminés;
- Un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

1.2. LES GRANDEURS DONNEES PAR L'APPAREIL.

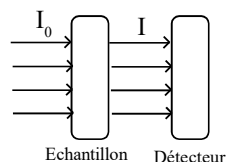
Le détecteur de spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui permet d'afficher différentes valeurs. I_0 représente l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

La transmission est définie par $T = \frac{I}{I_0}$

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorption est définie par $a = 1 - T$ Elle n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorbance est définie par $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ Elle s'exprime sans unité, il s'agit d'une échelle logarithmique.



1.3. REALISER UN BLANC.

Pour que la diminution de l'intensité ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption: réflexion sur les parois de la cuve, du solvant, des autres espèces contenues dans la solution...

En vue de s'affranchir de tous ces paramètres, on réalise une opération appelée **réglage du zéro**.

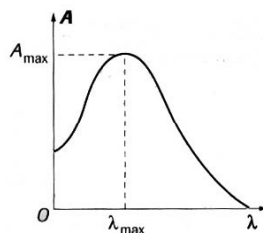
Elle est effectuée avec une cuve contenant le solvant et les espèces autres que celle à étudier; cette solution s'appelle un **blanc**. Cette cuve est placée dans l'appareil et une touche permet de régler la valeur de l'absorbance à zéro et d'afficher zéro sur le spectrophotomètre.

Ce réglage doit être effectué chaque fois que la longueur d'onde de la lumière sélectionnée change.

1.4. RECHERCHE DU MAXIMUM D'ABSORPTION.

On cherche à déterminer la longueur λ_{max} pour laquelle on obtient un maximum d'absorption. Pour cela, il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique $A = f(\lambda)$. La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée ci-contre.

L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur de la longueur λ_{max} . λ_{max} est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le titrage.



1.5. ENONCE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT. (voir Tp X 3 Atelier 1).

L'absorbance d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres.

En résumé, l'absorbance A (sans unité) de la solution est proportionnelle:

- à la longueur l (en cm) de la solution traversée par la lumière;
- à la concentration molaire c (en mol.L^{-1}) de cette solution.

Le coefficient de proportionnalité est noté ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), est appelé coefficient d'extinction molaire. Il dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière.

$$A = \epsilon l c$$

Remarques.

- Les unités utilisées ne sont pas celles du système international mais ce sont celles employées dans la pratique.
- La relation n'est vraie que dans certaines conditions:
 - la lumière doit être monochromatique;
 - la concentration ne doit pas être trop grande;
 - la solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz);
 - le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente;
 - le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

1.6. DIVERSES APPLICATIONS DE L'ABSORBANCE

□ Identifier une espèce chimique de façon qualitative.

Le spectre d'une espèce chimique dissoute dans un solvant donné contient une ou plusieurs bandes d'absorption. Chaque bande est caractérisée par:

- l'abscisse de son maximum λ_m . Pour une bande absorbant dans le visible, cette abscisse est directement liée à la couleur de cette espèce. L'oeil perçoit en effet la couleur complémentaire de celle absorbée par l'échantillon.
- la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ_m de l'espèce au maximum d'absorbance A_m

En appliquant la loi de Beer-Lambert $\epsilon_m = \frac{A_m}{l \times c}$ donc le coefficient d'absorption molaire ϵ_m caractérise l'intensité de l'absorption de l'espèce, indépendamment de la largeur l de la cuve et de la concentration c .

Ainsi une solution aqueuse de bleu de méthylène apparaît beaucoup plus intensément colorée qu'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de même concentration.

En effet, on peut déterminer que, dans l'eau pour le sulfate de cuivre $\epsilon_m = 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour $\lambda_m = 810 \text{ nm}$ tandis que, pour le bleu de méthylène $\epsilon_m = 5,6 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour $\lambda_m = 666 \text{ nm}$

On retient donc que le couple $(\lambda_m ; \epsilon_m)$ caractérise une espèce chimique absorbante dissoute dans un solvant donné et à une température donnée.

□ Titrer une solution de concentration inconnue

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour titrer une solution colorée. Cette méthode de titrage est non destructive.

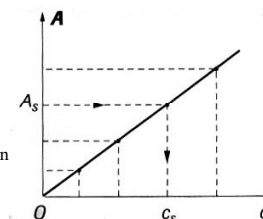
Si la loi de Beer-Lambert est bien respectée, on obtient une droite passant par l'origine. On trace ainsi une courbe d'étalonnage.

Pour effectuer le titrage d'une solution inconnue S , on place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance A_S . A l'aide de la courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration C_S de la solution.

□ Suivi dans le temps d'une transformation

Le spectrophotomètre est une méthode de choix pour suivre les transformations chimiques. En effet:

- c'est une technique qui s'applique à un grand nombre de réactions; il suffit de régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde, située dans le visible ou non, absorbée soit par un réactif, soit par un produit;
- elle nécessite une faible quantité de substance;
- elle n'est pas destructive (les espèces chimiques ne sont pas détruites);
- elle peut couvrir une très large échelle de durée; en couplant le spectrophotomètre à un ordinateur, on peut étudier aussi bien des réactions dont la durée est inférieure à la microseconde que des réactions durant plusieurs jours.



2. LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE.

2.1. UN PEU DE MECANIQUE POUR COMPRENDRE LA SPECTROSCOPIE IR.

Lorsqu'un élément extérieur impose la période des oscillations du système, dans certaines conditions, ces oscillations peuvent prendre une amplitude très grande : on dit que le système oscille en résonance.

L'amplitude de ces vibrations est telle qu'elles peuvent provoquer la rupture du système vibrant.

Le cas de la balançoire est un très bon exemple pour illustrer la résonance. Imaginons que nous devons aider un enfant pour la première fois à faire de la balançoire, il va falloir lui donner une impulsion qui le mettra en mouvement. On comprendra rapidement qu'il faut attendre que la balançoire soit à l'apogée de sa trajectoire pour lui donner une simple petite poussée qui la fera osciller de plus en plus.

En effet, si on essayait de la pousser avant, il nous faudrait beaucoup plus de force (car il faudrait dans un premier temps lutter contre la remontée avant de pouvoir entamer la descente). En fait, nous venons de déterminer la fréquence idéale (l'intervalle de temps entre deux poussées dans ce cas) pour que l'amplitude augmente facilement.

Note : on peut considérer le système de la balançoire comme un système où les oscillations sont forcées et entretenues et c'est la petite impulsion périodique que nous donnons à l'enfant sur sa balançoire qui va entretenir l'oscillation et l'amplifier (en somme perpétuer le phénomène de résonance). Dans le cas contraire, l'oscillation de celle-ci serait peu à peu amortie et reviendrait vers sa position initiale.



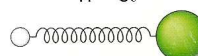
2.2. PRINCIPE & DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Le spectre à IR est dans son principe semblable à la spectroscopie UV-visible.

Dans le domaine de longueur d'onde concerné (2 500 - 25 000 nm), le rayonnement électromagnétique interagit avec les liaisons covalentes de la molécule. En effet, classiquement, la liaison entre deux atomes est modélisée par un ressort reliant deux masses: celui-ci se met à vibrer lors de l'absorption de l'onde électromagnétique. La fréquence de vibration est caractéristique du système donc de la liaison entre deux atomes. Lorsque la vibration de l'onde électromagnétique correspond à la fréquence de résonance de la liaison, alors on observe un pic d'amplitude.

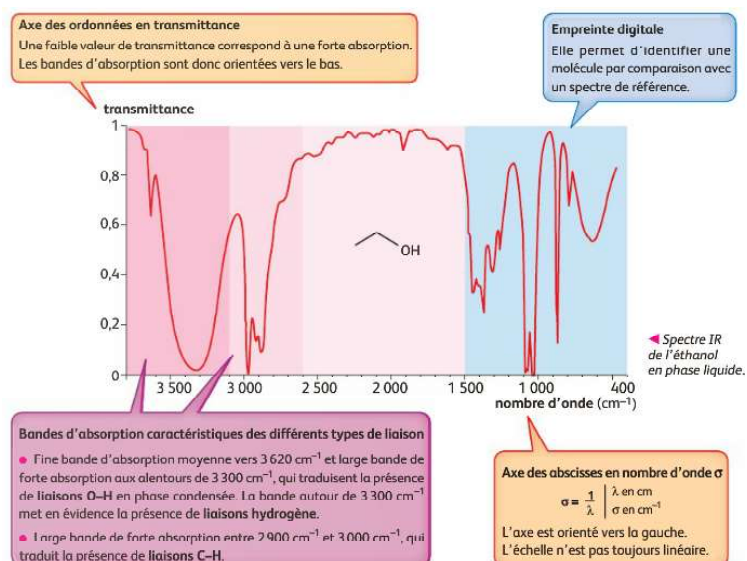
Pour cette raison, la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques de la molécule étudiée.

Formule du chlorure d'hydrogène

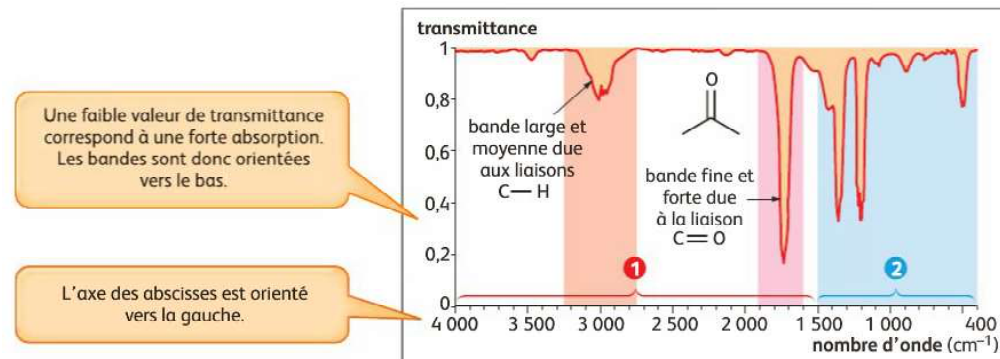


2.2. LE SPECTRE INFRAROUGE D'UNE MOLECULE.

Le spectre IR utilisé pour repérer les liaisons chimiques d'une molécule est de la forme:



Comprenons sur un exemple quelles informations peuvent être extraites d'un spectre IR.



On distingue deux zones principales dans un spectre IR:

■ Nombre d'onde compris entre $1\ 500$ et $4\ 000\text{ cm}^{-1}$.

Cette zone ne contient qu'un nombre limité de bandes, correspondants à des types de liaisons particuliers. Chaque bande est caractérisée par:

- sa position dans le spectre, c'est à dire par la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance;
- sa largeur (bande large ou fine);
- son intensité (faible, moyenne ou forte), correspondant à la valeur minimale de la transmittance

■ Nombre d'onde compris entre 400 et $1\ 500\text{ cm}^{-1}$.

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

Chaque type de liaison chimique produit une bande d'absorption caractéristique dont le nombre d'onde se trouve dans les plages proposées ci-dessous:

Type de liaison	Nombre d'onde σ (cm^{-1})	Largeur de la bande	Intensité d'absorption
O-H en phase gazeuse	3500-3700	fine	moyenne
O-H en phase condensée	3200-3400	large	forte
N-H en phase gazeuse	3300-3500	fine	faible
N-H en phase condensée	3100-3300	large	forte
C-H	2900-3100	large	moyenne à forte
C=O	1700-1800	fine	forte
C=C	1500-1700	variable	moyenne à forte

Le problème est qu'une liaison chimique comme C = O, n'est pas caractéristique d'une seule fonction. En effet cette liaison chimique, se retrouve dans le groupe caractéristique des aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester

En conséquence, si la liaison chimique comme C = O, absorbe dans des plages comprise entre $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 750\text{ cm}^{-1}$, cela dépend du groupe caractéristique auquel la liaison appartient. Ainsi la liaison C = O:

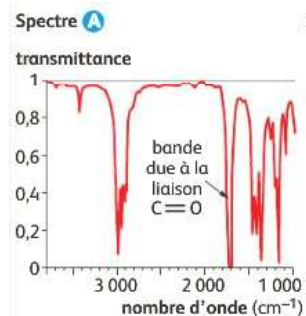
- d'un aldéhyde absorbe entre $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 750\text{ cm}^{-1}$
- d'un ester absorbe entre $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 740\text{ cm}^{-1}$
- d'un acide carboxylique absorbe entre $1\ 680\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 710\text{ cm}^{-1}$

De même pour la liaison C - H, la plage de nombres d'onde dépend de la nature de la liaison:

- pour les alcanes σ est compris entre $2\ 800\text{ cm}^{-1}$ et $3\ 000\text{ cm}^{-1}$
- pour les alcènes σ est compris entre $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ et $3\ 100\text{ cm}^{-1}$
- pour les aldéhydes σ est compris entre $2\ 750\text{ cm}^{-1}$ et $2\ 900\text{ cm}^{-1}$

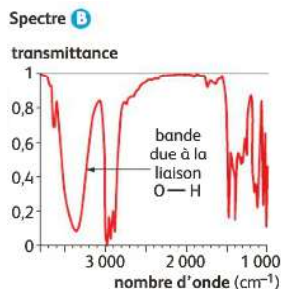
Second exemple

Un des deux spectres correspond au butan - 2 - ol et l'autre au butanone.

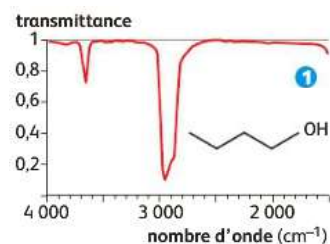


Sur le spectre A on reconnaît aux environs de 1 700 cm⁻¹ la bande fine et forte absorption, caractéristique de la liaison C = O: le spectre A est donc celui du butanone.

Sur le spectre B on reconnaît la large bande et de forte absorption centrée sur 3 350 cm⁻¹ due à la liaison O-H: le spectre B est donc celui du butan - 2 - ol.

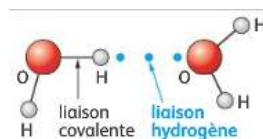


2.3. MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON HYDROGENE



En pratique, différents facteurs (masse des atomes, présence de doubles liaisons ...) influencent plus ou moins fortement la position et l'allure des bandes d'absorption.

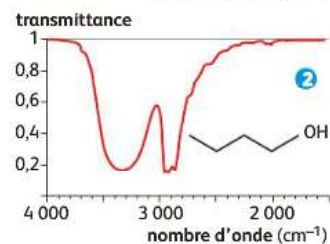
Une liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire, représentée en pointillés, qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome N, O ou F et un doublet non lié d'un autre atome N, O ou F.



Ainsi, la bande fine et de faible absorption due à la liaison O-H et observée en phase gazeuse aux alentours de 3 600 cm⁻¹ s'accompagne en phase condensée d'une bande très large et de très forte absorption autour de 3 300 cm⁻¹. Cette très grande modification au sein du spectre IR met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre plusieurs molécules d'un même échantillon en phase condensée.

La bande large est d'autant plus intense que le nombre de liaisons hydrogène est important.

Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O - H dû aux liaisons hydrogènes est si important que l'on observe le chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O - H et C - H conduisant à un aspect très caractéristique du spectre dans le domaine 2 600 cm⁻¹ - 3 200 cm⁻¹.



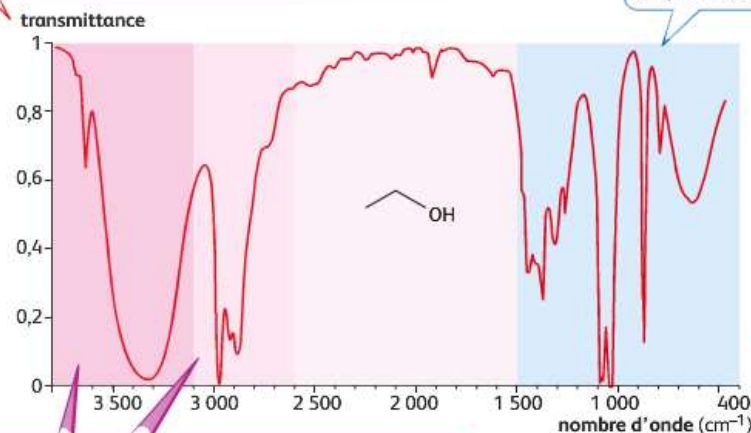
EN RESUME

Axe des ordonnées en transmittance

Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption. Les bandes d'absorption sont donc orientées vers le bas.

Empreinte digitale

Elle permet d'identifier une molécule par comparaison avec un spectre de référence.



◀ Spectre IR de l'éthanol en phase liquide.

Bandes d'absorption caractéristiques des différents types de liaison

- Fine bande d'absorption moyenne vers 3 620 cm⁻¹ et large bande de forte absorption aux alentours de 3 300 cm⁻¹, qui traduit la présence de liaisons O-H en phase condensée. La bande autour de 3 300 cm⁻¹ met en évidence la présence de liaisons hydrogène.
- Large bande de forte absorption entre 2 900 cm⁻¹ et 3 000 cm⁻¹, qui traduit la présence de liaisons C-H.

Axe des abscisses en nombre d'onde σ

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \begin{cases} \lambda \text{ en cm} \\ \sigma \text{ en cm}^{-1} \end{cases}$$

L'axe est orienté vers la gauche. L'échelle n'est pas toujours linéaire.

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾
O-H _{libre} ⁽²⁾	3580-3650	F; fine	C=O _{ester}	1700-1740	F
O-H _{lié} ⁽²⁾	3200-3400	F; large	C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
N-H	3100-3500	M	C=O _{acide}	1680-1710	F
C _{tri} =H ⁽³⁾	3000-3100	M	C=C	1625-1685	M
C _{tri} =H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030-3080	M	C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} =H ⁽⁵⁾	2800-3000	F	C _{tét} -H	1415-1470	F
C _{tri} =H _{aldéhyde}	2750-2900	M	C _{tét} -O	1050-1450	F
O-H _{acide carb.}	2500-3200	F; large	C _{tét} -C _{tét}	1000-1250	F

(1) L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.

(2) O-H_{libre} : sans liaison hydrogène ; O-H_{lié} : avec liaison hydrogène.

(3) C_{tri} : correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).

(4) aromat. : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.

(5) C_{tét} : correspond à un carbone tétraédrique (engagé dans quatre liaisons simples).