

1. Spectroscopie moléculaire d'absorption

1.1 Aspect théorique

a) Energie d'une molécule

La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui repose sur des interactions entre la matière et la lumière (radiation électromagnétique).

L'énergie d'une molécule correspond à la somme de quatre types d'énergie :

- E_e : énergie électronique (énergie associée aux électrons qui sont dans des niveaux d'énergie quantifiés)
- E_t : énergie de translation (énergie associée à la molécule qui dépend de la température)
- E_v : énergie de vibration (énergie associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre)
- E_r : énergie de rotation (énergie associée aux mouvements de rotation des atomes autour d'un axe passant par le centre d'inertie)

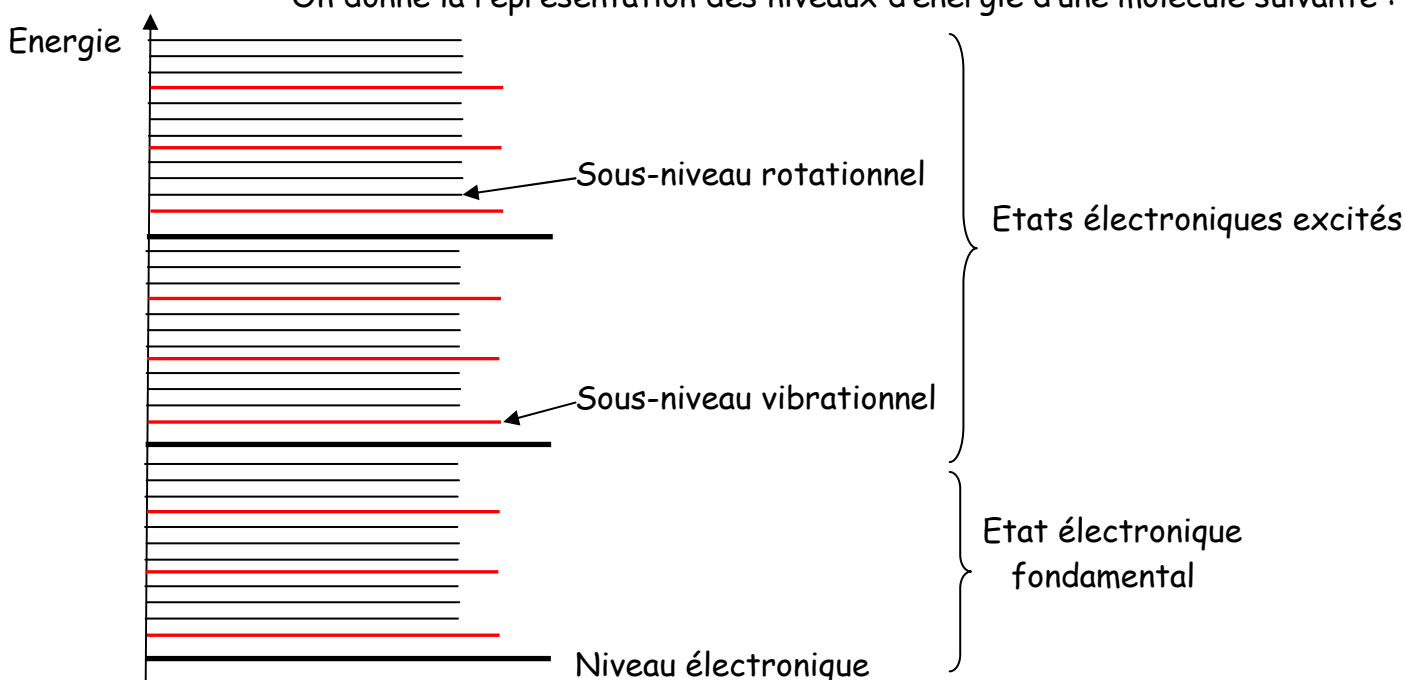
Le rayonnement électromagnétique ne provoque pas de variation de l'énergie de translation. Cette énergie de translation E_t n'est pas quantifiée. Par contre, l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la molécule entraîne une variation de l'énergie électronique ΔE_e , de l'énergie de vibration ΔE_v et de l'énergie de rotation ΔE_r . Ces trois énergies sont quantifiées. Elles sont indépendantes et de quantification séparée.

Les valeurs des variations d'énergie ont des ordres de grandeurs qui sont très différents : $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$

Les niveaux d'énergie d'une molécule sont quantifiés avec des niveaux électroniques, puis des sous-niveaux de vibration, puis des sous-niveaux de rotation.

b) Niveaux d'énergie d'une molécule

On donne la représentation des niveaux d'énergie d'une molécule suivante :



c) Transition électroniques

Selon l'énergie apportée par la radiation, on observe divers types de transitions et divers types de spectres à l'aide d'un spectrographe :

- Spectroscopie moléculaire micro-ondes : transition entre deux niveaux d'énergie rotationnels ($\Delta E_r = 10^{-3}$ eV)
- Spectroscopie moléculaire infrarouge : transitions entre deux niveaux vibrationnels ($\Delta E_v = 10^{-1}$ eV)
- Spectroscopie moléculaire visible, ultraviolet : transitions entre deux niveaux électroniques ($\Delta E_e =$ quelques eV)

1.2 Aspect expérimental

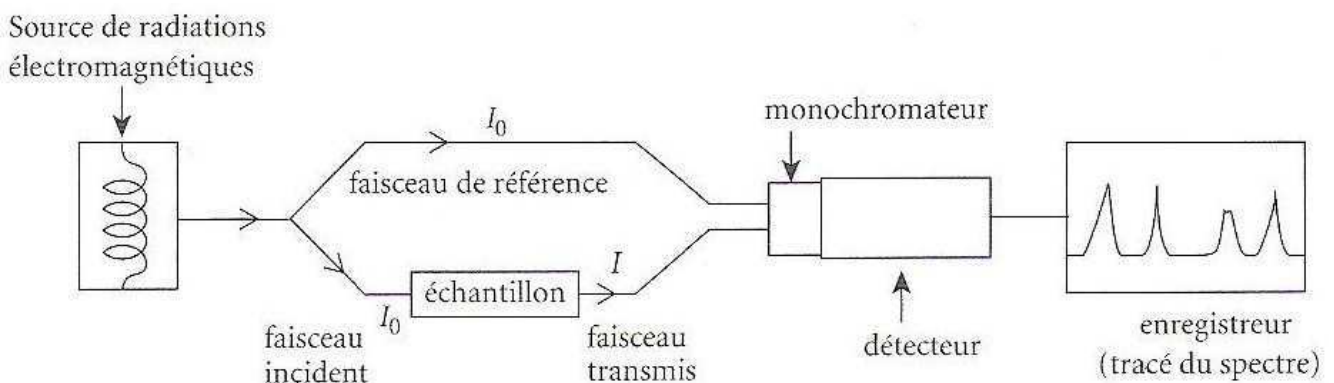
Le spectrophotomètre est l'appareil utilisé en spectroscopie. Il permet d'enregistrer l'absorption d'une radiation.

La fréquence du faisceau incident est modifiée progressivement et l'intensité de la lumière transmise est mesurée, par rapport à un faisceau de référence, par un détecteur.

En l'absence d'absorption, on observe une ligne droite appelée ligne de base.

A chaque fois que l'échantillon absorbe la lumière incidente, il apparaît un « pic ».

On utilise, en général, un spectrophotomètre à double faisceau :



Un spectrophotomètre est constitué de quatre éléments principaux :

- une source : filament à incandescence pour l'IR, lampe à filament de tungstène pour le visible et lampe à hydrogène pour l'UV.
- une cuve où l'on place l'échantillon et le solvant pur qui sert de référence : en NaCl pour l'IR et en quartz pour le visible et l'UV.
- un monochromateur qui est constitué par un système dispersif prisme ou réseau. Il permet d'isoler la radiation pour laquelle on fait la mesure.
- un récepteur ou détecteur.

Selon le type de spectroscopie, on utilise l'absorbance A ou la transmittance T en ordonnées et la longueur d'onde λ ou le nombre d'onde σ en abscisses.

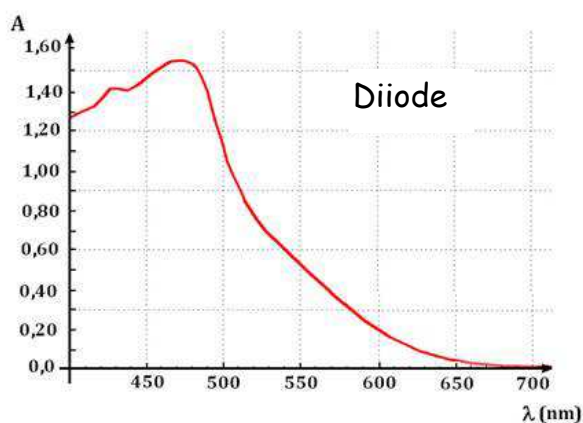
2. Spectroscopie UV-visible

2.1 Allure du spectre

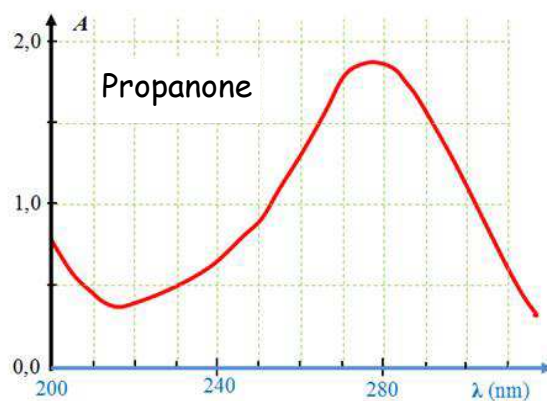
Le spectrophotomètre permet de tracer la courbe représentant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . On observe un spectre de larges bandes.

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-violettes du spectre correspond à des longueurs d'onde dans le vide ou dans l'air comprise entre 200 nm et 400 nm.

Exemple : Spectre UV-visible d'une solution aqueuse de diiode et d'une solution de propanone.



Solution aqueuse de diiode (la solution absorbe dans le visible, elle est colorée)



Solution de propanone (la solution absorbe principalement dans l'UV, elle est incolore)

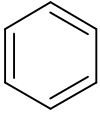
Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie par la longueur d'onde de maximum d'absorption λ_{\max} et par la valeur du coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ (ou coefficient d'extinction molaire). Le couple $(\lambda_{\max}, \epsilon_{\max})$ est donnée spectroscopique appelée chromophore.

2.2 Chromophores

Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient. Cela concerne les molécules présentant des insaturations (présence de doubles liaisons par exemple).

En chimie organique, la spectroscopie UV visible est utilisée pour mettre en évidence certains chromophores (cétone, cycle benzénique ...).

Exemples de chromophores :

Molécule	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
CH ₄	122	Fort
CH ₃ -CH ₃	135	Fort
CH ₂ =CH ₂	170	15000
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	220	21000
	200	8000
CH ₃ -Br	204	200
CH ₃ -OH	183	150
(CH ₃) ₃ N	227	900
(CH ₃) ₂ CO	280	15
	190	1100
	156	Fort

3. Spectroscopie IR

3.1 Allure du spectre

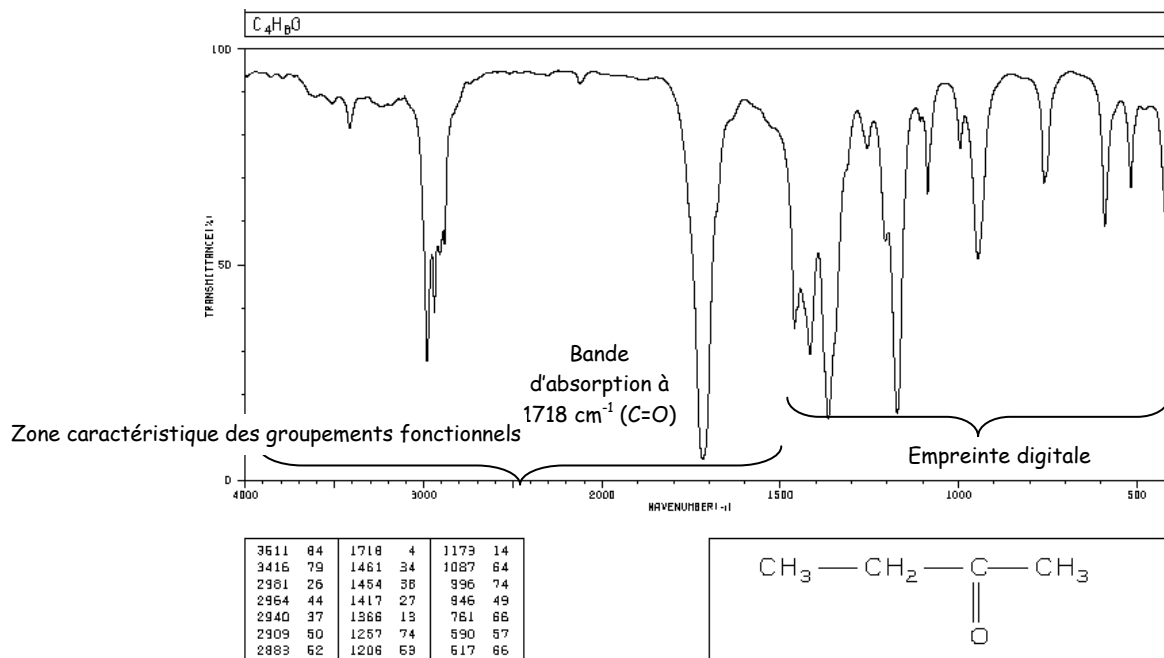
La spectroscopie IR permet d'identifier les groupes fonctionnels d'une molécule. La gamme de longueur d'onde utilisée va de 2,5 à 16 μm en IR. La grandeur portée en ordonnée est la transmittance T et la grandeur portée en abscisse est le nombre d'onde σ qui s'exprime en cm^{-1} .

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

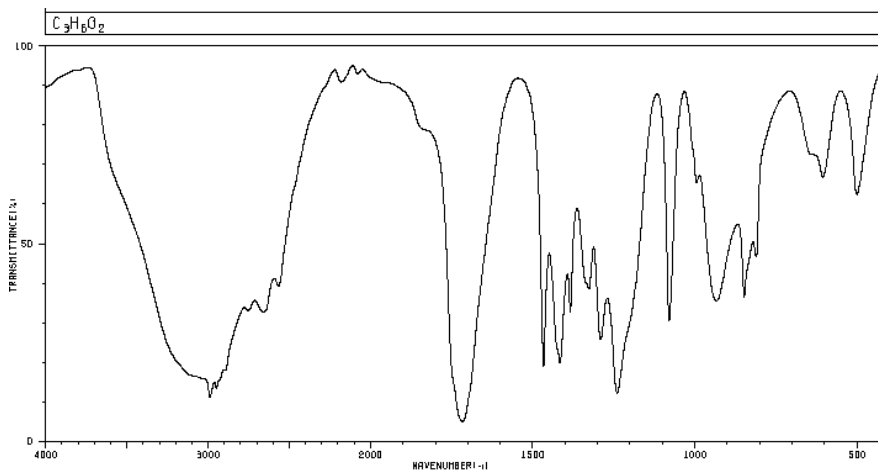
On obtient un spectre de bandes plus ou moins intense et plus ou moins large mais moins large qu'en UV. Le spectre IR se décompose en deux parties :

- 4000 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} : les bandes d'absorption sont caractéristiques des groupes fonctionnels.

- 1400 cm^{-1} - 200 cm^{-1} : les bandes d'absorption sont caractéristiques de la molécule étudiée et sont très difficiles à exploiter. Cette zone représente l'empreinte digitale de la molécule.



Exemple : Spectre IR d'un composé de formule brute $C_3H_6O_2$

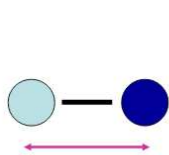


Le composé possède le groupement caractéristique $C=O$ (bande intense à 1716 cm^{-1}) et le groupement caractéristique OH dans un acide carboxylique (large bande entre 2700 et 3300 cm^{-1}). Le composé est donc l'acide propanoïque. (CH_3CH_2COOH)

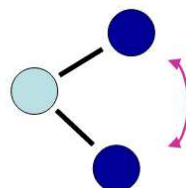
3.2 Origine du spectre

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 peuvent correspondre à une élongation ou à une déformation angulaire.



Vibration d'élongation (valence)



Vibration de déformation

Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre infrarouge.

3.3 Bandes d'absorption caractéristiques

À chacune des liaisons rencontrées en chimie organique correspond un domaine de nombre d'ondes σ bien précis.

Pour chacune des liaisons rencontrées en chimie organique, les nombres d'ondes correspondant au maximum d'absorption sont donnés dans la table ci-dessous.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité F : fort ; m : moyen ; f :
O-H	Alcool ou phénol libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool ou phénol lié	Valence	3200-3600	F (large)
N-H	Amine primaire	Valence	3300-3500	m (2 bandes)
N-H	Amine secondaire	Valence		m (1 bande)
N-H	Amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C _{tri} =O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C _{tri} =O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C _{tri} =O	Ester	Valence	1735-1750	F
C _{tri} =O	Amide	Valence	1630-1700	F
C _{tri} =C _{tri}	Alcène	Valence	1620-1690	m
C _{tri} =C _{tri}	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
N-H amine	Amine	Déformation	1560-1640	F ou m
-NO ₂	Groupe nitro	Valence	1540-1570 et 1340-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -H	Alcane	Déformation	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	Déformation	1370-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Alcène	Déformation	960-970	F
		Déformation	670-730	m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	Déformation	735-770	F
		Déformation	750-800 et 680-720	F et m (2 bandes)
C-Cl	Chlorure d'alkyle ou d'aryle	Valence	600-800	F
C-Br	Bromure d'alkyle ou d'aryle	Valence	500-750	F
C-I	Iodure d'alkyle ou d'aryle	Valence	≈ 500	F

