

Modèle de la spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse de composition chimique.

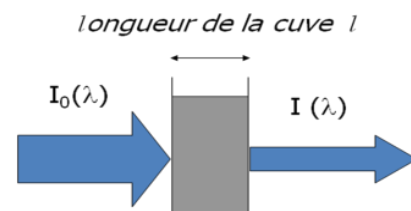
Le principe est le même pour toutes les techniques : on envoie des ondes électromagnétiques sur un échantillon. L'absorption est caractéristique des espèces chimiques présentes. Le signal reçu permet d'identifier les espèces chimiques et parfois leur quantité.

1. Spectroscopie UV-visible et spectroscopie infrarouge

Les appareils de spectroscopie UV-visible et d'infrarouge mesurent, pour chaque longueur d'onde, l'intensité lumineuse incidente I_0 et l'intensité lumineuse I qui a été transmise par un échantillon.

On définit deux grandeurs physiques liées :

- la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ (à multiplier par 100 pour l'exprimer en pourcentage)
- l'absorbance $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T$



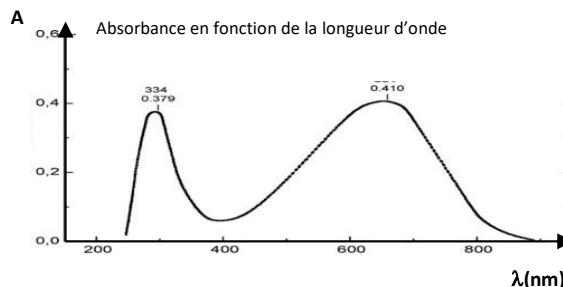
Plus la radiation de longueur d'onde λ est absorbée, plus A est grande et plus T est petite.

Si la transmission de lumière est totale (absorption nulle), $A = 0, T = 1$ | Si la lumière est transmise à 1% ($T=0,01$), $A = 2$
 Si la lumière est transmise à 10% ($T=0,1$), $A = 1$. | Si la lumière est transmise à 0,1% ($T=0,001$), $A = 3$.
 Pour des raisons de précision des mesures, on évite les mesures d'absorbance supérieures à 2.

1a - La spectroscopie UV et visible

La spectroscopie UV permet de déterminer deux grandeurs physiques caractérisant une espèce chimique dissoute dans un solvant donné :

- la longueur d'onde λ_{max} de son maximum d'absorption
- le coefficient d'absorption molaire ϵ_{max} déterminé en utilisant la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot C$



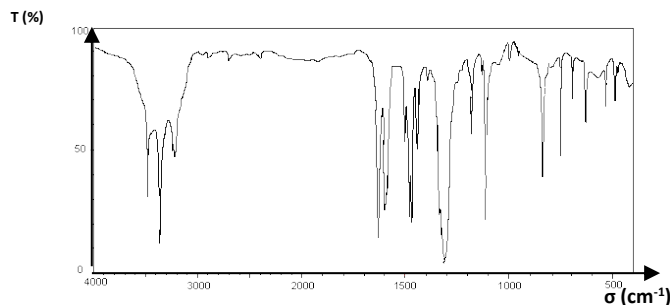
- A : absorbance sans unité
- ϵ : coefficient d'absorption à une longueur d'onde (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)
- l : épaisseur de la solution traversée (en cm)
- C : concentration en espèce chimique absorbante (en $mol \cdot L^{-1}$)

Plus une espèce chimique possède de doubles liaisons covalentes conjuguées, plus λ_{max} est élevée.

Dans le cas d'une solution contenant plusieurs espèces chimiques absorbantes, l'absorbance mesurée à une longueur d'onde correspond à la somme des absorbances de chacune des espèces chimiques.

1b - La spectroscopie Infrarouge (IR)

Un spectre IR représente généralement la transmittance T en fonction du nombre d'onde σ ($\sigma = 1/\lambda$) exprimé en cm^{-1} . Le spectre infrarouge permet d'identifier la présence de certains types de liaison au sein d'une molécule et d'en déduire la présence ou l'absence de fonctions organiques ou de doubles (ou triples) liaisons covalentes. Il met aussi en évidence la présence éventuelle de liaisons hydrogène.



Transmittance en fonction du nombre d'onde

2. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire RMN

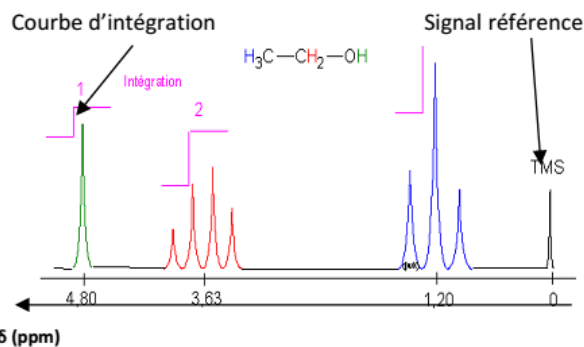
On s'intéresse aux fréquences des ondes diffusées par l'échantillon. Un traitement mathématique complexe permet d'obtenir le spectre. Chaque signal est caractérisé, en son milieu, par son déplacement chimique δ exprimé en ppm.

Des hydrogènes sont **équivalents** s'ils sont entourés dans l'espace par les mêmes atomes. Des hydrogènes équivalents ont le même déplacement chimique.

Le **nombre de signaux** est égal au nombre de type d'hydrogènes équivalents.

La **hauteur de chaque saut vertical**, donnée par la courbe d'intégration, est proportionnelle au nombre d'hydrogènes équivalents responsables de ce signal.

Le **nombre de pics d'un signal** (ou **multiplet**), noté m , dépend seulement du nombre n d'hydrogènes équivalents portés par un (ou des) atome(s) de carbone voisin(s).



Nombre de protons équivalents sur le (ou les) carbone(s) voisin(s)	0	1	2
Nombre de pics (multiplicité)	1	2	3
Nom du multiplet	singulet	doublet	triplet

La **multiplicité** m est donnée par : $m = n + 1$