

ED 1

IR RPN UV

+ méthodes de séparation.

STP en 1 semaine

→ 1 spectre IR + 1 à RPN à décrire.

méth. de séparation

- extraction de la caféine (suffos)
- dosage caféine par HPLC
- extraction caféine de café ou coca.

chromatographie couche mince

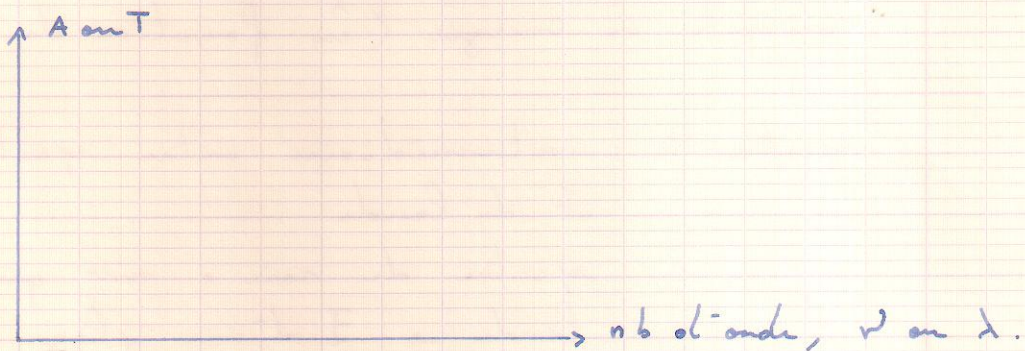
↳ identification d'un composé

et dosage en spectre UV du composé.

(solvant → mettre le nom de la société fabricant le solvant).

Spectroscopie IR.

↳ permet connaître les gr fonctionnels d'une molécule
spectre :



↳ méth. physique d'analyse chimique
outil : onde électromagnétique.

radiation électromagnétique : 1 → 1000 μm

proche IR 1,0 → 2,5 μm → quantitatif seulement

moyen IR 2,5 → 25 μm → qualitatif + quantitatif

lointain IR 25 → 1000 μm recherche.

dosage : non destructif

basé sur absorption ou réflexion.

on envoie λ sur le produit $\frac{I}{I_0} = T$ $A = \log \frac{1}{T}$

réflexion : on badgeonne l'échantillon sur 1 plaque
on envoie le spectre IR. une partie sera recherchée.

appareillage : spectromètre classique
transformé de Fourier.

le spectre : ordonné, transmittance T ou T%

absorbance $A = \log \frac{1}{T}$

abscisse λ (μm)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \bar{\nu} \text{ en } \text{cm}^{-1}$$

$\bar{\nu}$: nb d'onde en Kayzers → échelle linéaire cm^{-1}
comme $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$

linéarité en énergie (en fonction de $\bar{\nu}$)

spectre IR : intermédiaire entre spectre de raie
et de bande

spectre de raie = nive quantifiés

bande → \exists d'une plage (diffus).

spectre 2,5 à 40 μm 600 à 4000 cm^{-1}

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

liaison $\text{CH}_3 \rightarrow$ 3 C-H identiques.
 premier ordre $\vec{D} \rightarrow E > 0$ attirer charge $-q$
 repousser $+q$
 $E < 0$ inverse.

d'où $E \uparrow$ la vibration de la molécule.
 lorsque H_z de $E = H_z$ syst, il y a transfert d' E
 le syst absorbe E .
 ne fonctionne que si \exists moment dipolaire.

interprétation d'un spectre.
 on découpe spectre en 6 zones A \rightarrow F
 on sélectionne les gros bandes ou raies.
 on ne s'occupe que des ν .

forte absorption ≈ 1 volume
 on aura une raie ≈ 1 volume double : mais bande.
 très faible \approx 1^{ère} harmonique

$\text{CH}_3 \text{O}$

$\text{OH} \rightarrow$ oui \rightarrow alcool.

zone ≈ 1800 : chercher le $\nu_{\text{C=O}}$

si $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow = \text{CH}_2\text{OH}$

il reste C_3H_7 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ en $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

donc signifie H_z est isopropyle avec 2 bandes
 \rightarrow non

donc c'est le butanol 1

E03

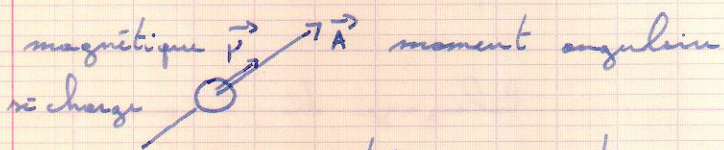
RTN.

fig 12.

échelle 1 2 3 de droite à gauche.
 aspect multiplet. des manifs de pic.
 + mesure de la surf : intégration des pics.

RTN: rotation des noyaux.

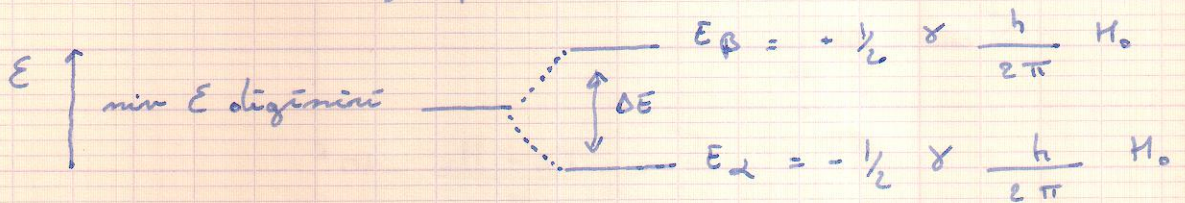
moment



→ parité masse et parité n^2 atomique.

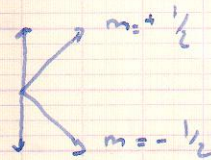
certains doublets et autres pas.

rotation → E quantifiée

appliquer champ \vec{E} interne.↳ \neq via θ énergétique des \neq niveaux de rotation.

2 mots : orientation / champs

rotation moment magnétique : précession avec Hz.



$$\Delta E : h \nu_0 = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 \quad \text{donc} \quad \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

RTN = 2 niv E, pour réaliser absorption, ne
 radio θ incidente arrive avec $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$ et on
 résonance.

environnement moléculaire de H → divers ν_0 .

la mesure est en champ contraire au champ
résonnis.

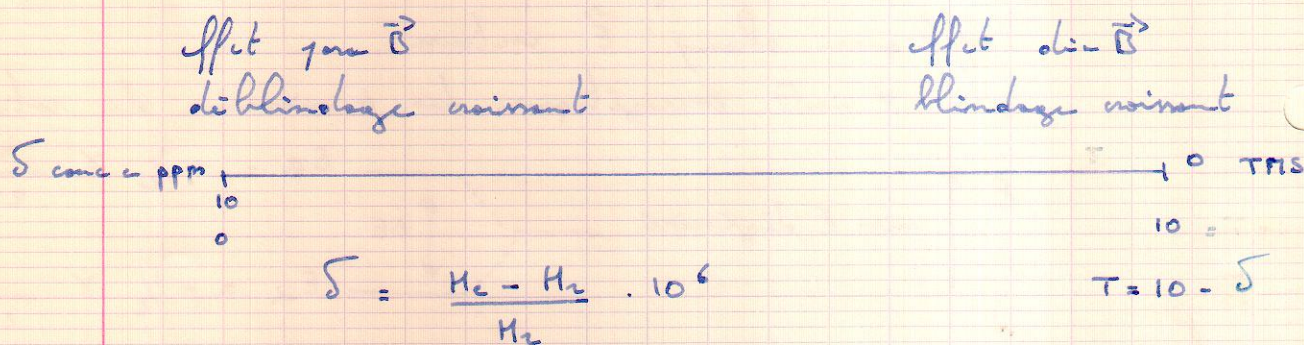
l'électron fait écran de interaction noyau/champ
au sein moléculaire: environnement électronique.

- situation de blindage. ou déblindage.

↳ déplacement chimique.

échelle relative
à partir TMS
tétra méthyl silane

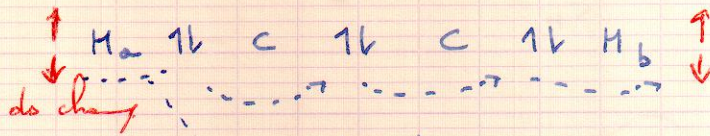
balayage de fréquence.
← H_z appliqués croissants.



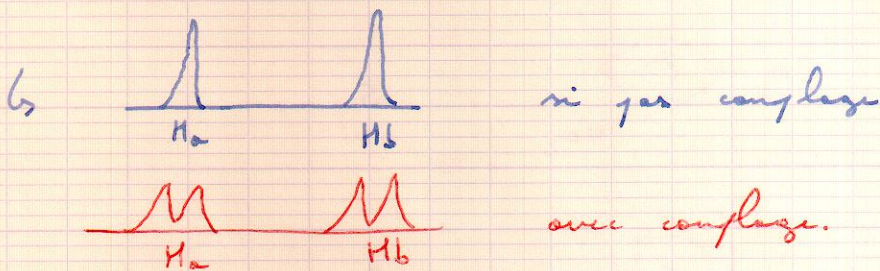
→
balayage de champ H_x
champ magnétique croissant.

attraction de e^- → déblindage.

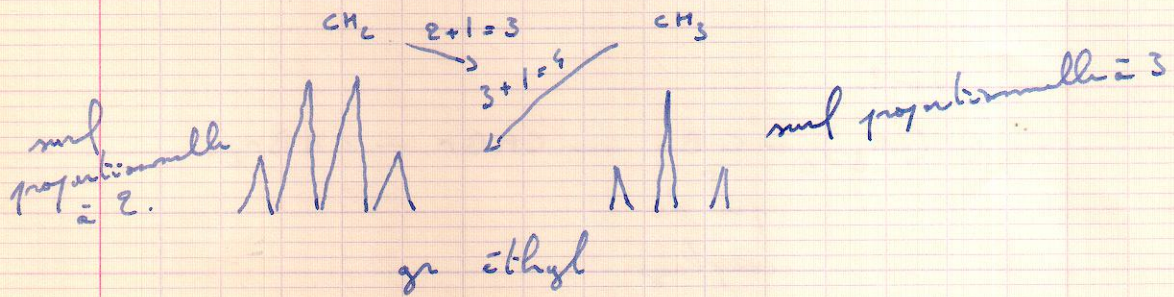
couplage spin-spin.



spin moyen → interaction entre spin électronique / nucléaire.
 couplage H et H au niveau spin nucléaire
 par l'intermédiaire spin électronique.



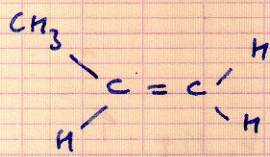
La probabilité de couplage se situe en fonction du type de structure.



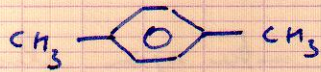
exemple : 2 molécule retrouver le spectre.

ex 4: donner le nb de H⁺ magnétiquement ≠ de la composé suivante.

- CH₃-CH₃ 1
- CH₃-CH₂-CH-(CH₃)₂ 4
- Cl-CH₂-CH₂-CH₂-Cl 2



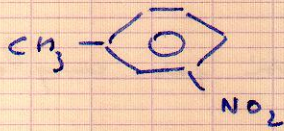
(3) isomérie cis trans (4).



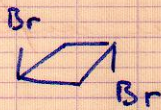
2



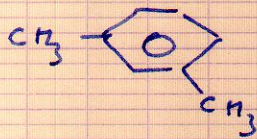
3



5

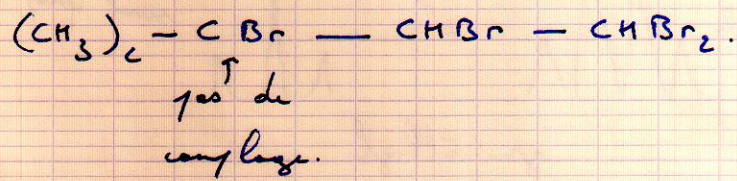


2

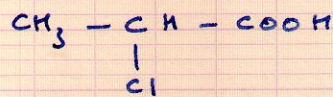


4

cas 2.



$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	→ singulet	à 6 ppm.	2 ppm
$-\text{CHBr}-$	→ doublet	à 1 ppm.	4 ppm.
CHBr_2	→ doublet	à 1 ppm.	5-6 ppm.

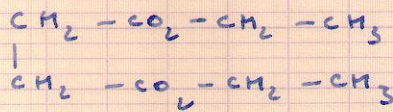


3 groupes.

CH_3 : doublet aire : 3 ppm 2

CHCl : quadruplet aire = 1 4 ppm

COOH : singulet aire = 1 ~~6-8~~ 10 ppm.

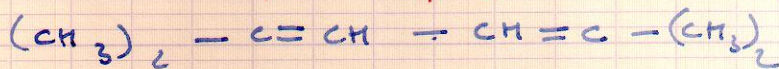


CH_3 : triplet aire = 6 1 ppm

$-\text{CH}_2-$: quadruplet aire = 4 4 ppm

$-\text{CO}-\text{CH}_2-$: ~~triplet~~, aire = 4 > 3 ppm

↳ pas de couplage, car H^+ identiques. → singulet.

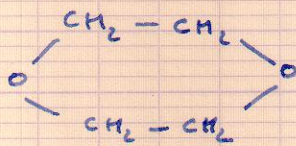


2 groupes.

CH_3- : singulet aire = 12 1,8 ppm

$=\text{CH}-$: ~~doublet~~ aire = 2 > 5 ppm

↳ singulet, isolé.



1 groupe: ~~triplet~~ aire = 8 4 ppm

↳ singulet isolé.

E2

spectre n° 2.

div 6 zones A → E.



$$x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1 \rightarrow \text{nb cycles ou de double div.}$$

si 1 → 1 cycle alcane ou 1 alcène.

si 2 → etc

si 4 et $ny = 4$  3 dg + 1 cycle.



$$8 - 8 + 1 = 1 \rightarrow$$
  + 1 double liaison.

pas de carbonyl (pas O)

↳ donc alcène.

aromatique → zone 1400 ≈ 1600 →

cycle → degré de substitution ?

↳ recherche de bande $C-H$

donc 1 substituant.

un substituant $=C-H$ groupé $n=3$



$n=4$

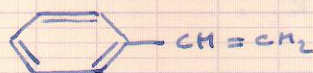


si $n=5$ cii → groupe $C_6 H_5$ phényl.

reste 2C et 3H à trouver.



↳ vinyl. vérifié.




styrene.

ds TP, motif qui est utile

spectre n° 3.

$C_{10}H_{14}$ gas de O, gas de N.

$10 - 7 + 1 = 4$ 1 cycle aromatique? 

↳ y a-t-il bande $\nu_{C=C}$ à 1600, 1500, 1450?
↳ y a-t-il (avant qq chose de zone B. → oui même.

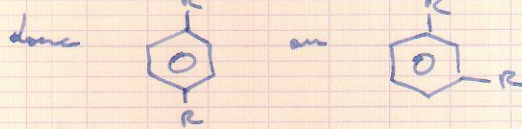
↳ 1450 + 1500 mais pas 1600 (ou très faible).

↳ 2 ou 3 substitués.

maintenant ° de substitution.

→ cherche H adjacents libres. entre 710 et 900

ici, on a 810 3 ou 2 adjacents libres.



↳ bande harmoniques et

de substitution en tri substitution.

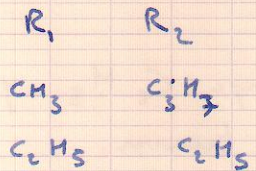
↳ para.

↳ actif tri substitution. p 48.

2 pics 1650 → 2000

oui

$C_{10}H_{14} - C_6H_4 = C_4H_{10}$
aliphatique.



p 35 → μ_c à 2860 et 2870. fort.

donc $R_1 = CH_3$ $R_2 =$

adjacents libres → chercher le + fort.

difficulté distinguer $-CH_3$ $-CH_2-$

spectre 4.

analyse élémentaire $n[C_8H_8]$.

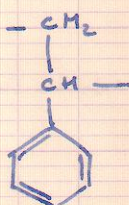
↳ polymère de styrène.
= polystyrène.

première bande zone B.

+ apparition bande C \rightarrow CH_2 apparemment
bande des alkydes.

manif H + C monosubstitué.

dispari \emptyset double liaison



la double liaison a varié.

donc appar \emptyset $-CH_2-$

dispari \emptyset bande \bar{c} chaîne ramifiée.

ici faire comparaison par rapport \bar{c} autre spectre.

cas 1

$C_{10}H_{16}$.

cas 2 \rightarrow 2217 cm^{-1} C_8H_7N . \rightarrow cas \bar{c} \rightarrow exact.

de zone BA: 3200 \bar{c} 4000 \rightarrow rim. A \rightarrow rim par une I ou II

↳ amine III : C-N de l'amine tertiaire.

nitrile ? \rightarrow zone de 2260 - 2210.

$8 - \frac{7}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 6$ il y a 2 l. avec le nitrile.

1 triple l. = 2 double l.

recherche phényle ? puis substitution.

si N ds cycle \rightarrow autre chose.

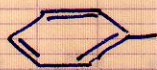
pyridine ressemble + 5 cycle aromatique avec décalage.

exo 3. $C_9 H_{14}$

$$14 - 7 + 1 = 8$$

peux avoir molécules symétriques.

↳

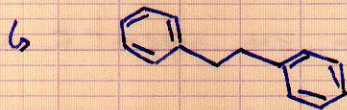


c'est H ou q'on trouve.

si molécule symétrique, on a seulement la $\frac{1}{2}$.



↳ $C_{12} H_{10}$ avec les 8 insaturés.
reste $C_2 H_4$.



RMN \rightarrow capture de protons et dit on ils se trouvent.

cas 1

pas le phingyl $n=3$.

p 38.

acide du chlorhydrate.

arrive au peroxychlorhydrate

OH sur cycle aromatique

phénol \rightarrow bande intense ≈ 3300 + autres.

comparer avec ac chlorhydrate.

disparition phénol + apparition acide.

bande $\approx 3400 \rightarrow$ résiduel bande OH \rightarrow sans paraitre

mais reste bande B + C \rightarrow $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} =$

ou voit acide : quel bande $\approx 1707 \rightarrow$ $\text{C}=\text{O}$ de acide.

+ OH libres

+ OH liés = acide.

fabrication du Dihydrox.

benzène \rightarrow benzil.

vérifier disparition OH de zone A

apparition $\text{C}=\text{O}$ de zone D.

dihydrox \rightarrow 2NH + 2C=O. + ces C=O et asymétriques.

ni NH.

- IR, si aldehyde $\text{C}=\text{O}$ intense.

≈ 2850

p 56, complexe bande de fermi.

généralités

I def

- spectroscopie : meth d'étude qualitative entre rayonnement et matière.
- spectrométrie : notion mesure, meth étude quantitative.
- spectrophotométrie : + notion de photons, mesure de photons. (visible + UV + IR)
- photométrie : dosage par, mesure photons sans luz monochromatique.

II rappel sur les radiations électro \vec{B}

résultante de 2 vecteurs \perp l'un à l'autre, varient de façon sinusoïdale : $I = \text{champ } \vec{B}$, $I = \text{champ } \vec{E}$. rad se propage \perp à ces 2 vecteurs.

- caractéristiques ondulatoires.

- vitesse de propagation de rad.

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

- longueur d'onde λ : distance qui sépare 2 passages du vecteur champ à la même valeur algébrique.

- nombre d'onde ($\vec{\nu}$) $\vec{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1})

- période : temps qui sépare 2 passages du vecteur temps à la même valeur algébrique.

- fréquence : nb périodes / unité temps. cycles/s en Hz.

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

$$T = \frac{\lambda}{c} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \nu = c\bar{\nu}$$

- caractéristiques complémentaires. (quantiques).

→ photon = quantum d'énergie.

$$E = h\nu$$

$$h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad E = hc\bar{\nu}$$

plus λ élevée
plus E faible

III formes d'énergie dans la matière.

- E cinétique
- E de transition e^-
- E de vibration
- E de rotation.

1. E_c

= énergie de translation

liée au mouvement atomique ou moléculaire de l'espace.

E non quantifiée, varie de façon continue.

$$E = \frac{1}{2} k_B T \quad T = \theta^\circ\text{C (K)}$$

k_B = cte de Boltzmann.

$$= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

2. E de transition e^- E_c

= énergie électronique.

liée à e^- qui passe sur des orbitales atomiques ou moléculaires.

E ↑ lorsque e^- passe d'un état à un autre.

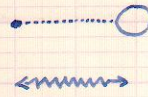
E quantifiée, varie de façon discontinue.

$$\Delta E = 4,87 \cdot 10^{14} \text{ J} \quad (\lambda = 400 \text{ nm}).$$

3. E de vibration. E_v

- molécules seulement

ex: HCl



- énergie quantifiée. (\neq niveaux d' E de ne molécule).

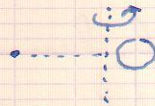
- $\Delta E = 3,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ($\lambda = 5 \text{ } \mu\text{m}$ $\bar{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$)

E plus faible que précédemment.

4. E de rotation E_r

- molécules seulement

ex: HCl



tourne autour axe passant par centre gravité.

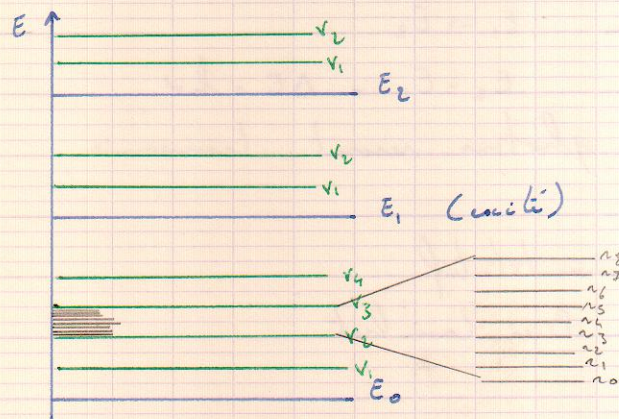
- énergie quantifiée.

- $\Delta E = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ ($\lambda = 1000 \text{ } \mu\text{m}$)

5. E totale. E_T

$$E_T = E_c + E_e + E_v + E_r$$

6. représentation des niveaux d'énergie.

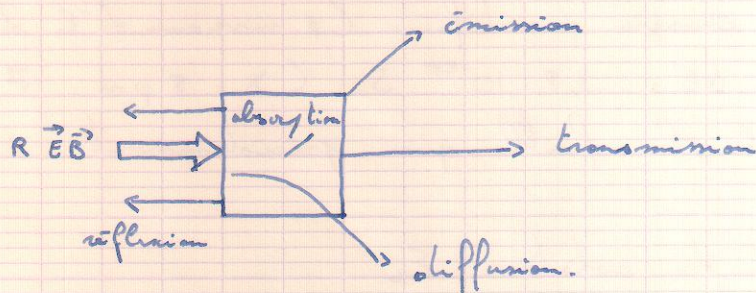


pour ne molécule.

ex: $E_T = E_c + E_v + E_r$

l'E d'un atome ou d'une molécule ne dépend pas le
même de valeur.

IV interactions rayonnement/matière



1 - réflexion:

si luz polychromatique
réflexion totale: objet blanc.

partielle: l'autre partie est absorbée,
l'objet est de la couleur complémentaire.
pas de modification de λ .

2 - absorption

passage de la molécule de l'état fondamental à l'état
 $E_0 \rightarrow E_1$

avec E du $R \vec{E} \vec{B}$ soit la même qui régit le niveau
d'énergie dans la matière.

condition $E_1 \rightarrow E_2$

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu$$

sinon: photons seront transmis.

aspect quantitatif.

loi de Beer-Lambert

conditions

- radiations monochromatiques
- incidence normale, faisceau //
- solution homogène
isotrope
non luminescente
non diffusante
- une à 2 faces planes et //.



loi de Lambert - longueur.

$$\Phi_{tr} = \Phi_0 e^{-kL}$$

k = coef absorption linéaire
 L = parcours optique.

loi de Beer.

$$\Phi_{tr} = \Phi_0 e^{-k_m \rho}$$

L = longueur

c = conc.

(A/mor) ←

$$\Phi_{tr} = \Phi_0 e^{-k_c c}$$

k_m = coef absorption → ρ = conc exprimée en masse.
 k_c = " " → c = " " mole/l

loi globale.

$$\Phi_{tr} = \Phi_0 e^{-ab\rho}$$

$$\Phi_{tr} = \Phi_0 e^{-\epsilon bc}$$

a = coef spécifique d'absorbance massique.

b = trajet optique

ρ = concentration (masse).

$$I_T = I_0 e^{-\epsilon l c} \quad \text{ou} \quad e^{-\epsilon l c}$$

ϵ = coef extinction $\epsilon_{1\%}^{1\text{cm}}$

ϵ = coef absorptivité molaire.

pourcentage de transmission.

$$\frac{\phi_o \uparrow}{\phi_r \downarrow} \times 100$$

$$T\% = \frac{\phi_r}{\phi_o} \times 100 \quad T = \text{transmittance}$$

absorbance

$$A = \log \frac{\phi_o}{\phi_r}$$

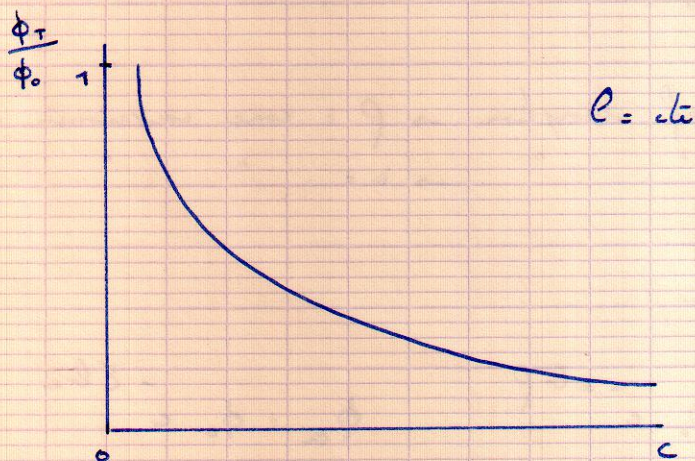
$$A = \epsilon l c$$

c — cm

$$A = \epsilon l c.$$

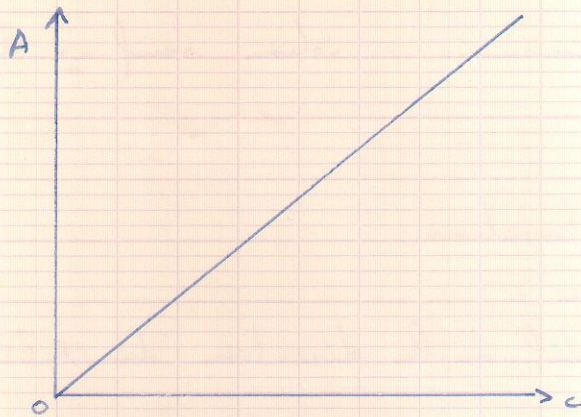
c — mol.

$$\phi_T = \phi_0 e^{-\epsilon l c}$$



$$\frac{\phi_T}{\phi_0} = \text{transmittance}$$

$$\times 100 \rightarrow \% \text{ transmission.}$$



$A = \text{absorbance} = \text{densité optique.}$
 $= \epsilon l c$ $\epsilon_{1\%}^{1\text{cm}} = \text{coef d'extinction}$
 $= \epsilon l c$ $\epsilon = \text{coef absorptivité molaire.}$

3 - émission.

de l'état instable, pour revenir à l'état fondamental.
 ↳ dissipe E sous forme d'énergie thermique par choc
 entre molécules, soit revient à l'état fondamental en
 émettant quantum d'énergie.

si E_2 : $E_2 - E_0 = h\nu_1$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_2 - E_1 = h\nu_2 \\ E_1 - E_0 = h\nu_3 \end{array} \right.$$

$(\phi_c = h c)$

flux émis est proportionnelle
à la conc

(sous certaines condi^o)

émission = terme général

- fluorescence.

λ de la luz émise est plus grand que luz absorbée.

- luminescence

- photoluminescence: s'agit d'une émission luz obtenue après absorption de photons sur le composé.

- chimiluminescence: idem sauf chimique

- bioluminescence : idem sauf ex biochimique.

↳ autres interactions.

- diffusion.

↳ modif de la direction du $\vec{R\vec{E}O}$ incident.

II les spectres.

représentation quel caractéristique de l'intensité du rayonnement en fonction d'un quel caractéristique du rayonnement.

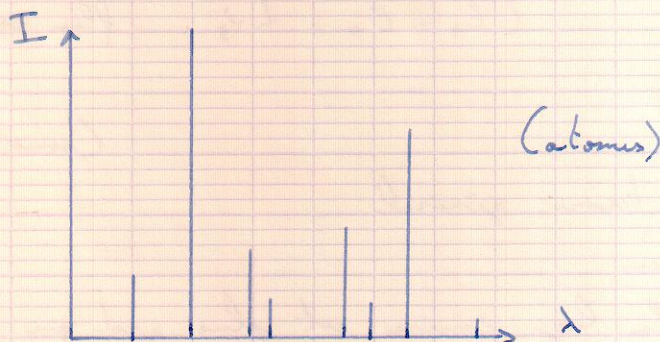
intensité:

- absorbé
- émis
- transmis

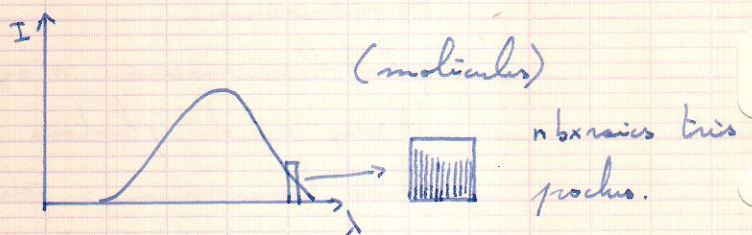
$\lambda, \nu, \bar{\nu}, T$

- spectre de raies.

composé de qq bandes, nb limité



- spectre de bande



pas de continuité.

VI classification des méthodes et analyse.
voir voir.

absorption atomique
emission atomique

meth basés sur ab/emis de $h\nu$ par atomes à l'état de vapeur.

$h\nu$ du domaine UV et visible 200 nm \rightarrow 700 nm.
comportent tjrs 3 étapes.

- obtention à l'état de vapeur.
ions + chaleur \rightarrow vaporisation \rightarrow état atome.

- fourniture d'énergie
à ces atomes à l'état de vapeur.

les passer à un état excité.

en AA (absorb atomique) REP (rayon \vec{E}, \vec{D})

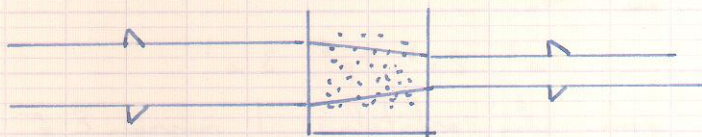
en EA (emis ") Hcs sources d'E.

- mesure de l'énergie.

AA = mesure du REP absorbé

EA = " " " emis

AA: REP I_0 atoms REP I_p
 λ_0 λ_p



source luz
monochromatique

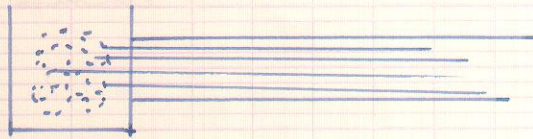
cellule
d'atomisation

sys de mesure
specifique de la luz transmise

EA

atomes excités

REP (I_E λ_0)



cellule d'atomisation
et d'excitation

syst de mesure spécifique
de la luz émise.

→ spectres de raies

λ_0 des raies sont caractéristiques, permettent leur
identification.

I_0 des raies = $f(c)$ → mesure.

I aspects théoriques.

1) rappelle structure atome.

atome = noyau (protons + neutrons) + électrons
gravitent autour.

position e^- caractérisée par nb quantiques

. principal n : 1, 2, 3... → couche

. secondaire l : 0 → $n-1$ → moment angulaire e^-

"sous couche" s p d f

. magnétique m : $-l$ → $+l$ → orientatⁿ orbitales de champ
magnétique.

. spin s : $+\frac{1}{2}$ → $-\frac{1}{2}$ → sens de rotation e^- sur lui-même

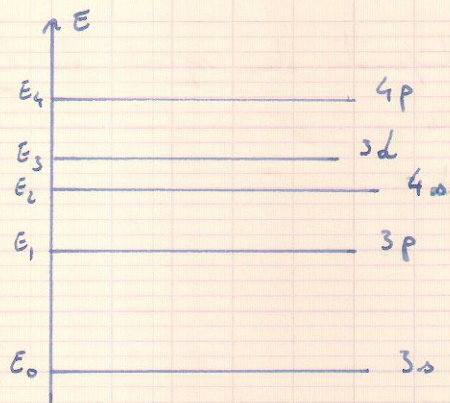
e) diagramme d'énergie.

ex: Na

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

pour chq orbitale: 1 niveau $E \hat{=}$ 1 niv orbital.

les e^- étudiés sont les e^- de valence.



3) les échanges d'énergie.

ex: de $E_0 \rightarrow E_4$ 3s \rightarrow 4p

$E_0 \rightarrow E_1$ 3s \rightarrow 3p.

↳ nb raies limitées spectra et absorption pour revenir à l'état fondamental: par plusieurs chemins.

ex: 3p \rightarrow 3s

4p \rightarrow 3d \rightarrow 3p \rightarrow 3s

4p \rightarrow 4s \rightarrow 3s etc...

↳ spectra d'émission

certaines passages interdits car règles de sélection.

règles complexes.

ex: Δl doit varier de +1 ou -1

$\Delta(l+s) = \Delta j$ (moment cinétique total) doit varier de +1 à -1

plus de raies à émission qu'à absorption.

nb raies limitées par règles sélection.

II les spectres.

1) multiplicité des raies.

on s'aperçoit que l'on a des raies didoublées par N_a .

3s \rightarrow 4p : 2 raies, à 330,30 nm, à 330,23 nm.

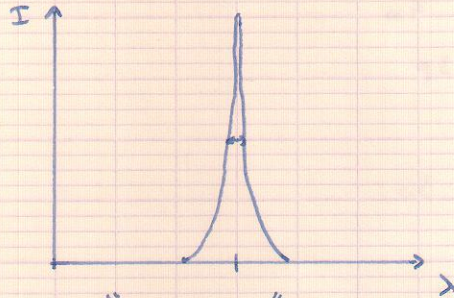
3s \rightarrow 3p : 2 raies, à 589,59 et 589,00 nm

le nb de raies proches est égal au nb de la classification + 1

$N_a: 1 + 1 = 2$

$N_g: 2 + 1 = 3$

- l'énergie de e^- dépend du spin de l'électron.
- 2) élargissement des raies.



pic "gaussien"

défini par largeur à mi-hauteur.

causes:

- élargissement naturel, lié au principe d'incertitude de Heisenberg.

la durée de vie de l'état excité n'est pas la même pour tous les atomes.

cette durée de vie suit une loi gaussienne.

l' E de l'atome dépend de la charge de l'atome excité $\rightarrow 10^{-5}$ nm à mi-hauteur.

- effet doppler - fizeau

He les atomes n'ont pas la même vitesse \rightarrow élargissement

$$\Delta\lambda = \lambda \cdot \frac{v}{c} \cdot \cos \theta \quad (\theta = \text{angle observation}).$$

\hookrightarrow différence λ par rapport à $\bar{\lambda}$
(principe du radar).

- effet Lorentz.

nb atomes $\uparrow \Rightarrow$ nb collision $\uparrow \rightarrow$ élargissement naturel.

- effet Stark

élargissement dû à présence d'un champ électrique décomposé en plusieurs raies réparties autour $\bar{\lambda}$

3) raie de résonance.

correspond au passage \bar{e} de l'état fondamental au niveau d'énergie immédiatement supérieur qui retombe

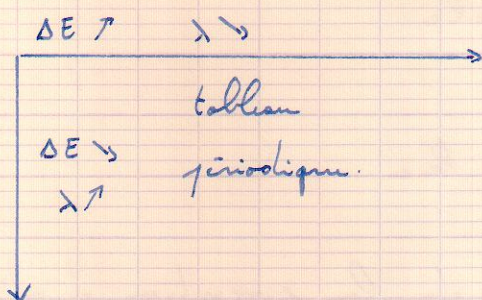
ex: pour Na $3s \rightarrow 3p \rightarrow 3s$.

raie caractéristique de l'atome et la plus intense (car une moins d'énergie).

4) position des raies.

pour élément donné, raie de résonance, λ la plus élevée (min d' ΔE).

pour l' Σ des éléments.



1A	2A	3A	4A	5A	6A
Na	Mg	Al	Si	P	Cl
583	284	214	<200	<200	<200
K					
766					
Rb					
780					
Cs					
834					

utilisation AA ou EA pour les métaux uniquement.

5) intensité des raies.

dépend de:

1. de la raie à laquelle on s'accroche pour un élément donné (raie de résonance).
2. pour un élément donné et pour une raie donnée I dépend de la concentration de l'élément.

AA: loi de Beer Lambert avec conditions particulières.
pas en solution, phase gazeuse.
pas de verre à face //

$$I = I_0 e^{-k \cdot l \cdot c}$$

EA: $I_c = k \cdot c$

3. I dépend de la proportion d'atomes à l'état excité.

loi de Boltzmann

$$N = N_0 e^{-\frac{(E_n - E_0)}{kT}}$$

N = nb atomes état excité

N_0 = " " fondamental

E_n = énergie niveau excité n

E_0 = " " fondamental

k = cte de Boltzmann.

$$T = 0 \text{ K}$$

$\frac{N}{N_0}$ dépend de la 0 K

$$Na : \frac{N}{N_0} \quad 5 \cdot 10^{-6} \quad \text{à} \quad 2000 \cdot K$$

$$3 \cdot 10^{-4} \quad \text{à} \quad 3000 \cdot K$$

$$Zn : N/N_0 \quad 4,3 \cdot 10^{-15} \quad 2000 \cdot K$$

$$5,6 \cdot 10^{-10} \quad 3000 \cdot K$$

stabilité \uparrow lorsque $\theta \cdot K \uparrow$

on dose plus facilement l'un que l'autre.

meilleur $\theta \cdot K$ car $\frac{N}{N_0}$ varie très vite.

spectroscopie IR

pour molécules
spectres de bandes.

domaine : proche IR 0,75 μm
ou lointain IR 1000 μm .

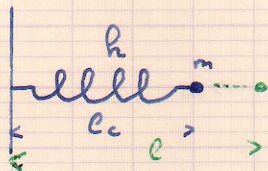
on travaille de $\lambda \approx 15 \mu\text{m}$.

longueur de travailleur \sim nb onde $\bar{\nu} = 10000 \approx 650 \text{ cm}^{-1}$
étude E_v et E_r .

I aspects théoriques.

1) étude de la vibration.

a) modèle mécanique.



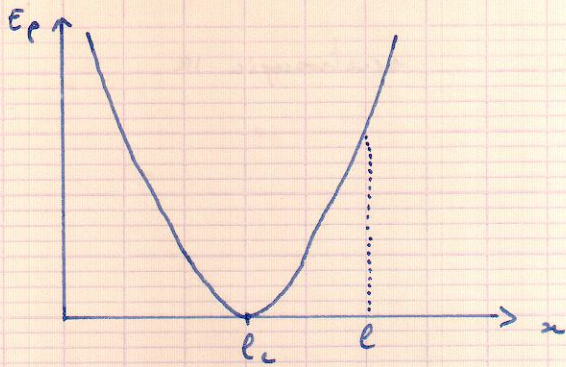
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{syst conservatif. cas pas de frottement}$$

fréquence : ν

m : masse k : force de rappel.

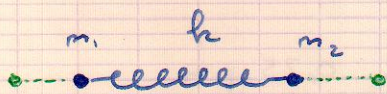
$$E_v = E_p + E_c \quad , \quad \text{cas ext, passage par pt eq : } E_v = E_c$$

passage au pt extrême
 $E_v = E_p$.



$$E_p = \frac{1}{2} k (l - l_0)^2$$

cas + complexe

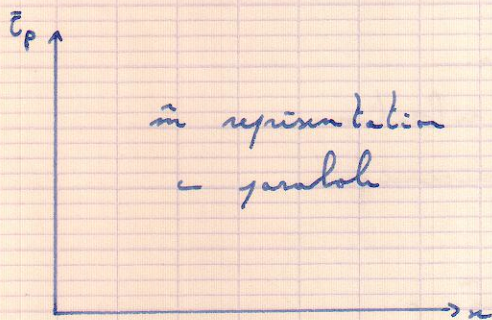


titre les 2 masses
↳ oscillations.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ = masse réduite

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



b) modèle moléculaire.

ex : HCl



- l'énergie de vibration de E_v = quantifiée.

(≠ modèle mécanique).

variations discontinues.

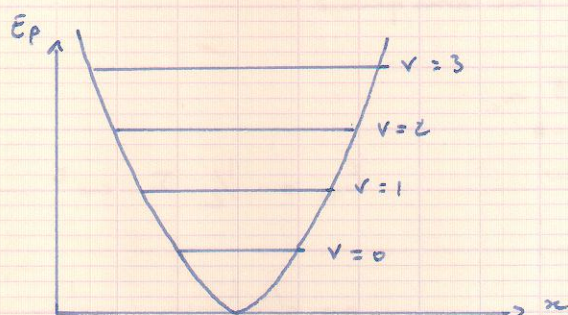
valeurs permises données par :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

$$V E_p = \frac{1}{2} k (l - l_0)^2$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v = 0, 1, 2, 3, \dots$$



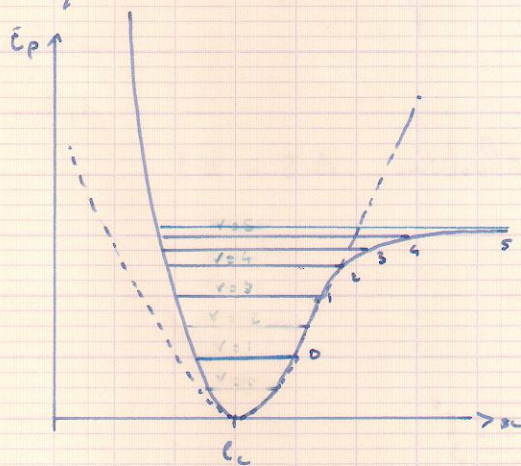
$v=0$ $E_p \neq 0 \rightarrow$ état normal, la molécule vibre.

2^e différence : oscillateur anharmonique.

si on cherche à étirer : rupture de la liaison \rightarrow moment donné \rightarrow limite.

2^e moyen \oplus qui se rapprochent.

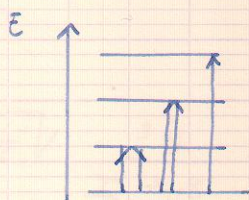
le centre \rightarrow fonction distance des atomes : pas une parabole :



courbe de Morse

\rightarrow \neq entre les niv d' E_v .

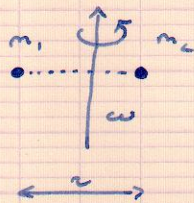
dans le cas vibre Θ , les transitions sont possibles $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, mais de $\oplus \leftarrow \ominus$ probable qd le \neq d' E_v est de $\oplus \leftarrow \oplus$ importante.



- $0 \rightarrow 1$ bande fondamentale en 1400 cm^{-1}
- $0 \rightarrow 2$ bande 1^{ère} harmonique 2800 cm^{-1}
- $0 \rightarrow 3$ 2^e harmonique.

2) étude de la rotation.

a) modèle mécanique.



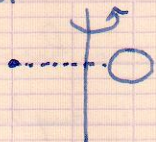
$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \text{avec} \quad I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

r = distance entre m_1 et m_2

ω = vitesse angulaire

b) modèle moléculaire

HCl



passant par centre gravité.

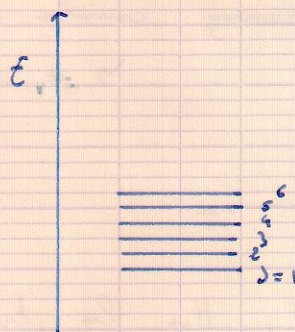
E est quantifiée, seulement qq vitesses angulaires permises:

$$\omega = \frac{h}{2\pi I} \sqrt{(S+1)S}$$

S = nb quantifiée de rotation.

1, 2, 3, ...

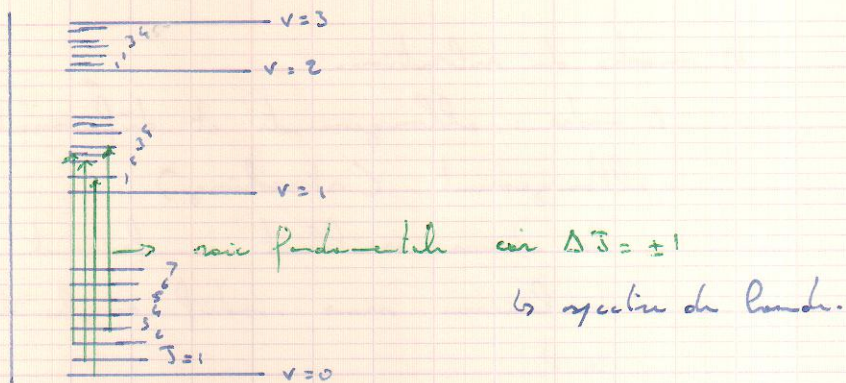
règle de sélection $\Delta S = \pm 1$



3) l'énergie de rotation + vibration.

$$E_{rv} = E_v + E_r$$

$$E_{rv} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{h^2}{8\pi^2 I} \sqrt{S(S+1)}$$



II les spectres.

1) multiplicité des bandes.

combien va-t-on voir de bandes ?

a) les degrés de liberté

= nb de paramètres qui permettent de définir un syst de l'espace.

⇒ molécule → nb de paramètres qui sont permis localiser molécule de espace

• atome, 3 directions espace → 3 degrés de liberté.

• N atomes, → 3N ddl.

3 ddl sont nécessaires pour localiser la molécule.

+ 3 ddl pour la rotation molécule de espace.

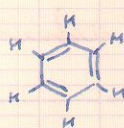
+ 3N - 6 ddl pour la vibration des atomes.

↳ 3N - 6 ddl modes de vibrations

donc 3N - 6 bandes sur le spectre (théorique).

pour C_6H_6

12 atomes, → 36 ddl → 36 - 6 = 30 bandes possibles.



les liaisons C-H sont toutes identiques.

↳ 1 seul bande.

Rq: si molécule linéaires: non pas 3N - 6 mais

3N - 5, car la rotation est définie sur 2 dimensions \rightarrow ~~1~~ \rightarrow ~~1~~

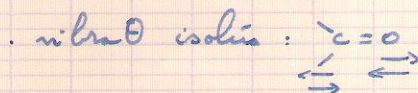
b) modes de vibration.

σ -mode : allongement et déformation.

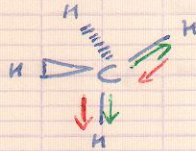
- allongement (stretching).

les atomes oscillent en faisant varier leur longueur de liaison sans modifier l'angle de valence.

ν ν'



vibrations couplées : ν_s ou ν_{as} , symétriques ou asymétriques.



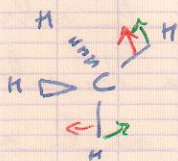
allongement symétrique ν_s simultanément.

allongement antisymétrique ν_{as}

les + remarquables ce les plus intenses (isolées ou couplées).

- de déformation (bending).

l'angle entre 2 atomes, angle de valence déformé.



- déformation de plan

symétrique ρ (rocking) ou δ_s

antisymétrique (σ) (scissoring) ou δ_{as}

- déformation hors du plan.

symétrique (ω) wagging (γ_s)

antisymétrique (ϵ) twisting (γ_{as}).



c) moment dipolaire.

généralement avec HCl, covalence ionique \rightarrow vibration active.

si pas μ , il ne sera pas possible la vibration.

$O=C=O$, ni vibration symétrique, pas de vibration IR

ni antisymétrique: \checkmark \rightarrow vibration IR

molécules homonucléaires diatomiques: pas de vibration IR.

pour molécules organiques: types qq vibrations IR.

e) partition des bandes.

a) facteurs internes.

- ordre de liaison.

par ordre $E \rightarrow$: par nb d'atomes \rightarrow , les vibrations d'allongement puis déformation de plan puis déformation hors du plan.

mode antisymétrique absorbé à nb d'atomes impaires.

ex: CH_3 $\nu_{as} \approx 2862 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_s \approx 2872$ $\delta_{as} \approx 1450$ $\delta_s \approx 1365$

a) facteurs internes

- ordre de liaison.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad k: \text{force de rappel dépendante de OL.}$$

plus OL fort, plus k fort.

↳ plus ν et nb atomes souvent fort.

ex: $CO \approx 2150 \text{ cm}^{-1}$

$\checkmark C=O \approx 1715 \text{ cm}^{-1}$

$\checkmark C-O \approx 1050, 1100, 1150, 1200$

classé I, II, III, ...

- masse de l'oscillation.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad m_1 \text{ et } m_2 \text{ - masses des 2 atomes.}$$

plus m grand, plus v faible, et nb onde faible.

HBr 2564 cm^{-1}

HCl 2886 cm^{-1}

HF 2368 cm^{-1}

- couplage vibrationnel.

lorsque vibra \emptyset fréquences voisines intimement gr voisins d'un \approx - étendu.

↳ couplage entre ces vibra \emptyset \rightarrow ne seule bande au lieu de plusieurs.

ex: >C=C< 1620 cm^{-1}

60% à C=C, 40% aux C-H

↳ mais une bande unique.

bande de Fermi = résonance de Fermi.

interac \emptyset entre une bande fondamentale à 2800 cm^{-1}

↳ d'un C-H de l'aldéhyde.

et une harmonique à 2800 cm^{-1} (1400 x 2) d'un C-H de l'aldéhyde.

- facteurs internes:

effet inductif atome qui modifie l'entre atomes.

b) facteurs externes:

- état physique

gaz \rightarrow bandes fines causés par la rotation.

liq ou solide, \rightarrow perd cette structure fine.

ex HBr



état liq \rightarrow solide, entraîne modif nb d'onde

\rightarrow de 40 à 50 cm^{-1} .

- solvant.

↳ spectres à allures \neq , varia \neq sur nb d'onde.

3) intensités des bandes.

les + intenses : allongement C-H, O-H, N-H.

caractéristiques de phase, faibles.

pas de règle.

intensité dépend du moment dipolaire, de la symétrie - liaison (symétrique, $I \rightarrow$).

bande d'autant + intense que le motif se répète dans la molécule. $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$.

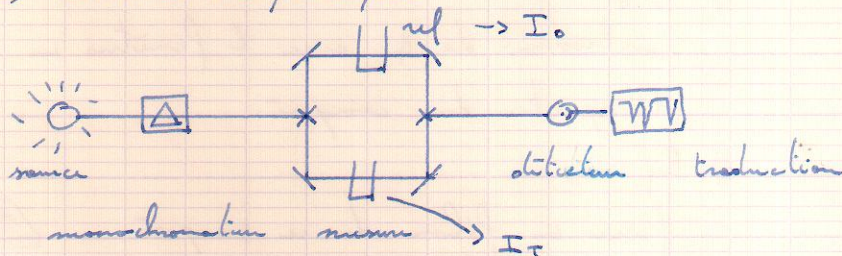
relatives aux conc, loi de Beer Lambert s'applique.

$$A = \epsilon l c.$$

III mesure.

1) instrumentation.

a) schéma de principe.



$$\ln \frac{I_0}{I_T} = \epsilon l c.$$

a) composants

- sources.

. Ray IR, \leftarrow partent des filaments durs à incandescence. corps réflecteurs entre 1500 et 2000 par effet joule.

. oxyde de Ca : filament de Nernst.

. carbone de Si : gléol.

- monochromateurs.

sélective, en général un prisme, le verre, silice ou sels pas transparents aux IR, seuls les cristaux ioniques sont transparents (NaCl , KCl , KBr , CsI) cristaux très solubles de eau, mais protéger humidité.

- ϕ de mesure.

= pb transparence aux IR, on utilise de fenêtre en ces matériaux que prisme. (2 fenêtres, la route en métal.)

- détecteurs. = bolomètres.

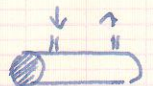
appareil comportant résistance électrique, la résistance varie avec la θ .

c) échantillonnage.

étude gaz, liq, solides.

a) gaz

introduit de ϕ avec 2 fenêtres en KCl



le spectre du composé.

b) liq

faire un film de ce composé



ou en solution, mais pas avec un alcool.

utilise θ solides simples et symétriques :

ex: CCl_4 transparent de 5000 à 1300 cm^{-1}

CS_2 " " " 1350 à 400 cm^{-1}

c) solides.

- suspensions de composé qui absorbe le - possible: huiles de paraffine (NU SOL)

- pastille dans le KBr , on réalise un mélange le poudre fine.

le remouler poudre \rightarrow pastille placé de faisceau IR.

3) cours crépus.

longue nuit faire études quantitatives.

A \subset IR faibles \rightarrow mesurer avec élévés, pas bonnes conditions pour loi Beer Lambert, perte de linéarité.
si pastillage: milieu non isotrope.

4) contrôles d'appareillage.

calage des λ , (du monochromateur).

la plaque normale utilise film polystyrène qui a des bandes de IR en $\bar{\nu} = 1876 \text{ cm}^{-1} \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$

pour la résolution correcte.

pas à régler

utilise \emptyset polystyrène.

$\sqrt{1583}$
1587 cm^{-1}

IV applications

1) analyse fonctionnelle.

étude qualitative spectres.

position et intensité et largeur \rightarrow dire quel gr fonctionnel appartient cette bande.

décomposé spectre en zone.

A = $> 3200 \text{ cm}^{-1}$, on y trouve bandes intenses et larges
 \checkmark O-H ; \checkmark N-H (avec δ N-H $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$)

B = de $3100 \text{ à } 3000 \text{ cm}^{-1}$, bandes intenses et fines
 \hookrightarrow \checkmark liaison = C-H

C = de $3000 \text{ à } 2700 \text{ cm}^{-1}$, \checkmark l. C-H ($\text{CH}_2, \text{CH}_3, \dots$)

D = de $1800 \text{ à } 1600 \text{ cm}^{-1}$, \checkmark l. $\text{C}=\text{O}$ bande large et intense caractéristique.

E = $1600 \text{ à } 1450 \text{ cm}^{-1}$, \checkmark l. $\text{C}=\text{C}$ du noyau aromatique
bandes faibles. peut voir substitutions.

F = $1200 \text{ à } 1000 \text{ cm}^{-1}$, \checkmark l. C-O \checkmark l. C-N

pour rechercher δ pour confirmer ou infirmer
l'existence du α plus haut.
indication sur les groupements de la molécule
par sa structure.

2) identification

spectre IR = empreinte digitale.

a) substance de réf

étude de $\cos \theta$ identiques de ϵ , le témoin,
et l'échantillon.

b) spectre de réf

catalogue, comparer au spectre de l'échantillon
sans avoir pris le bon solvant, contrôler appareil.

3) analyse quantitative.

par utilisation

4) domaines.

pharmacie, ϵ α = liste contrôles.

biologie, lorsque témoin en α du \cos

étude des calculs rénaux, biliaires... pour connaître leur
composition.

spectrophotométrie
UV visible.

spectre d'absorption — continu.

$E = E$ de transition électronique.

limites : 10 nm \rightarrow 750 nm.

domaine pratique 200 \approx 750 nm.

O_2 et CO_2 absorbent \leftarrow dessous 200 nm \rightarrow ne travailler
ss vide, le quartz absorbe rapidement \leftarrow dessous 200
nm.

200 \rightarrow 350 nm UV

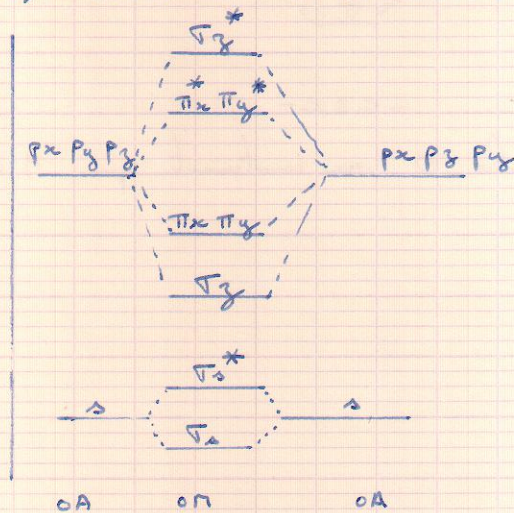
350 \rightarrow 750 nm visible.

I aspect théoriques.

1) orbitales moléculaires.

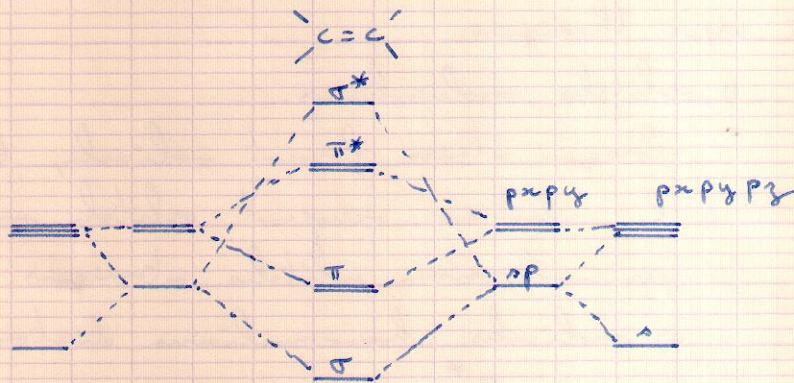
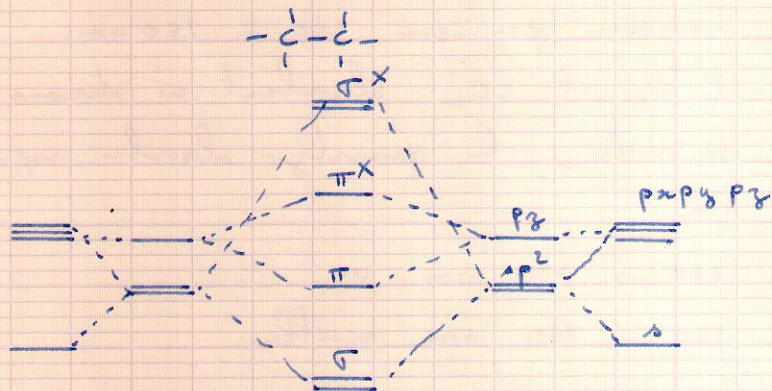
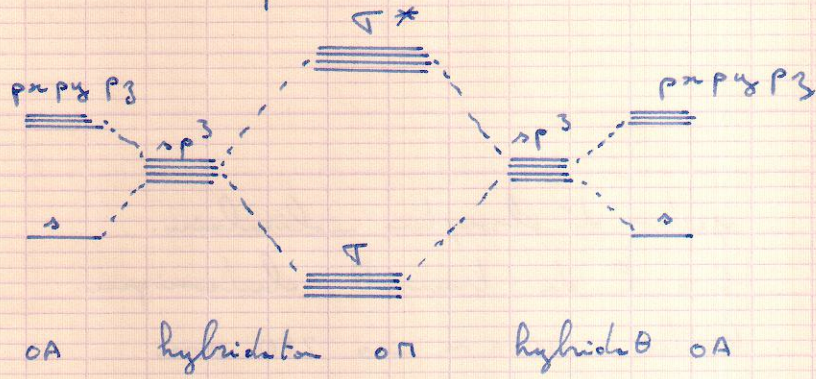
lorsque atomes forment molécule, liés entre eux par
l. électrons occupent orbitales moléculaires, formé
par combinaison orbitales atomiques.

a) molécules homonucléaires diatomiques.



c) molécules organiques.

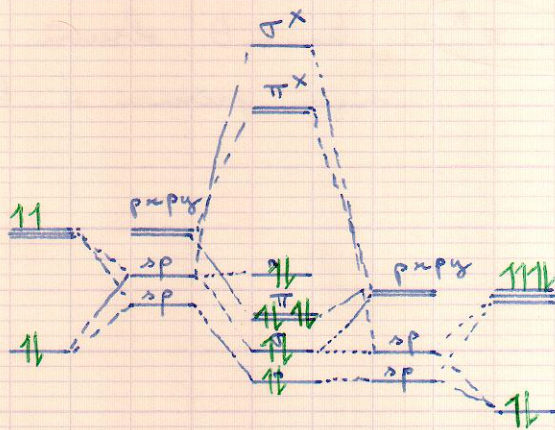
Les les C. sont identiques \rightarrow hybridation des OA avant de faire les σ et π .



des orbitales σ ou π car H et C : 2 types orbitales σ et π .

c) molécules hétéronucléaires.

↳ des atomes possédant des e^- non liés, l'orbitale atomique donne un O non lié qui a σ et π que l'OA.

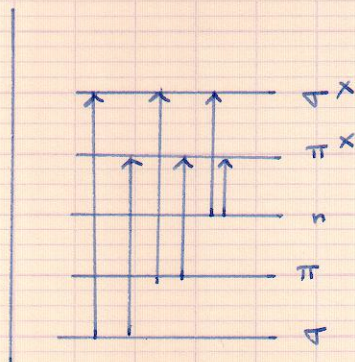


Hes les O liés sont occupés, les non liés aussi, par les antibondés.

e) transition e^-

a) remplissage e^- de $E \uparrow$

b) transition : de O nL en L sur antib.



$\sigma \rightarrow \sigma^*$: possible, \exists mais condition favorise $\lambda < 200 \text{ nm}$ ou ne passe pas l'écran. transition de un p sur antibondés.

$\sigma \rightarrow \pi^x$: impossible, "interdite" car disjoint
de espace : pas sur $\tilde{\pi}$ ou.

$\pi \rightarrow \pi^x$: E entre les 2 plus faible. q⁻ a peut
devenir (composés invariants)

$n \rightarrow \sigma^*$: possible, pas empêchement de espace,
mais $\lambda < 200$ non très sot.

$n \rightarrow \pi^*$: transition observée très facilement
signe présence d' hétéroatomes.