

La spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse basée sur l'absorption de certains rayonnement par la molécule organique à analyser. Quelle que soit le type de spectroscopie utilisé, un rayon incident de longueur d'onde prédéfini traverse la solution à analyser, puis le rayonnement transmis est analysé.

I : La spectroscopie UV-Visible

En se plaçant à des longueurs d'onde comprises entre 100 et 800nm, on travaille sur la spectroscopie UV-Visible.

Toute solution colorée absorbe plus ou moins les radiations lumineuses du spectre du visible. L'absorption d'une radiation lumineuse par une entité chimique (atome, molécule ou ion) dépend en particulier de la longueur d'onde λ de la radiation allant de 400 à 800nm pour le visible. La grandeur physique qui caractérise l'absorption est l'**absorbance A**, mesurée par le spectrophotomètre, grandeur sans unité.

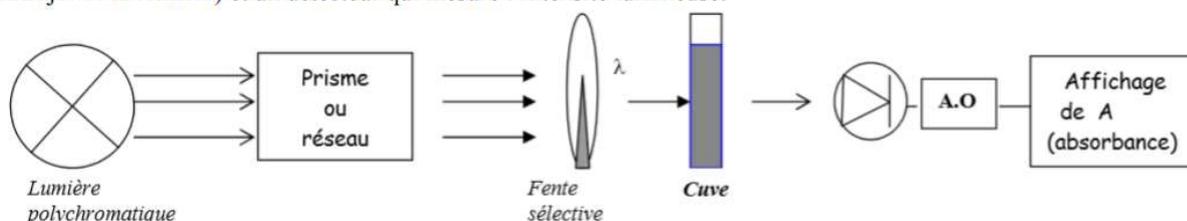
Lorsqu'un faisceau de lumière traverse la solution, l'intensité lumineuse du faisceau transmis I est inférieure à celle du faisceau incident I_0 : La solution absorbe une partie de l'intensité lumineuse reçue. Le spectroscope effectue une comparaison entre l'intensité du faisceau incident et transmis par l'intermédiaire de la grandeur appelée absorbance A définie par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

En général $0 < A < 2$. Lorsque l'absorbance de la solution est proche de zéro, la solution absorbe peu (proche de la transparence), si elle est élevée, la solution absorbe beaucoup (proche de l'opacité).

Le spectrophotomètre

Cet appareil permet de mesurer l'absorbance d'une solution. Il est constitué d'une source de lumière blanche, d'un système dispersif (qui décompose la lumière blanche en radiations monochromatiques comme un prisme ou un réseau) et sélectionne une radiation donc une longueur d'onde de travail (une fente), un porte-cuve (afin de placer la solution sur le trajet de la lumière) et un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse.



La Loi de Beer-Lambert

Cette relation s'écrit : $A_\lambda = \epsilon \cdot l \cdot [X]$ avec :

- $[X]$ concentration de l'espèce colorée en mol.L^{-1}
- l épaisseur de solution traversée (= largeur de la cuve en cm)
- ϵ coefficient d'absorption ou d'extinction molaire (en $\text{Lmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) constante qui dépend essentiellement de λ et de l'espèce colorée

La largeur des cuves étant constante la loi s'écrit souvent plus simplement sous la forme : $A_\lambda = k [X]$ avec k coefficient de proportionnalité ($k = \epsilon \cdot l$ où k s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Dans le cas présent, l'espèce colorée est le diiode, $[I_2] = c$ et la loi s'écrit $A_\lambda = k \cdot c$.

L'expérience montre que cette loi n'est pas vérifiée quand l'absorbance est trop grande ($A > 2$) c'est-à-dire pour des solutions colorées trop concentrées.

Longueurs d'ondes Absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400-435	Violet	Vert-jaunâtre
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-verdâtre	Orange
490-500	Vert-bleuâtre	Rouge
510-560	Vert	Pourpre
560-580	Vert-jaunâtre	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-610	Orange	Bleu-verdâtre
610-750	Rouge	Vert-bleuâtre

La solution de diiode est de couleur jaune, donc la couleur « absorbée » par cette solution est bleue, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 435 et 480 nm.

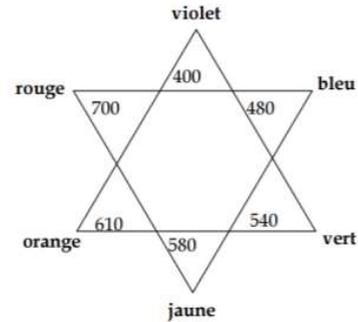
En général : une solution colorée absorbe certaines longueurs d'onde et la couleur de la solution perçue par l'œil correspond à la couleur complémentaire de celle qui est absorbée par la solution.

Le cercle chromatique :

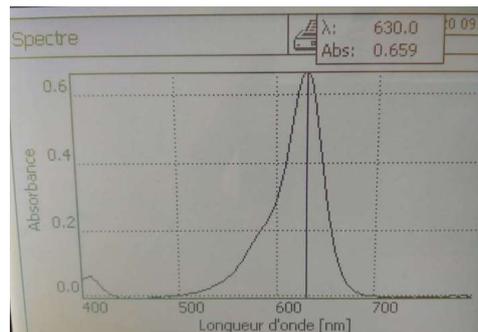
Sur une étoile à 6 branches, on place les couleurs selon leur succession dans l'arc-en-ciel.

Les couleurs complémentaires apparaissent alors diamétralement opposées.

Les longueurs d'onde indiquées sont des valeurs approximatives.



Sur un spectre UV-Visible on représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .



Extrait du TP :

http://sgenmidipy.fr/WORDPRESS_ITRF/2020/06/13/dosage-spectro-du-powerade/

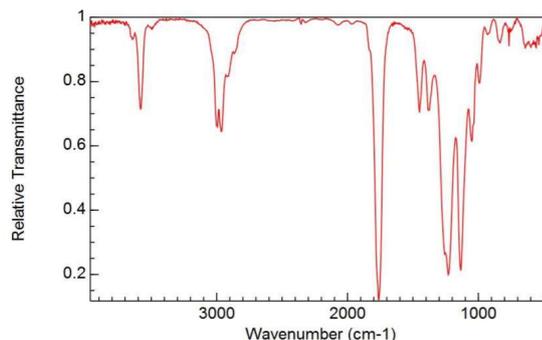
Cette technique nous permet donc d'identifier la « couleur » d'un échantillon.

II : La spectroscopie IR

En spectroscopie Infra-Rouge, on se place à des longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 25 μm . Ou entre 4000 et 400 cm^{-1} , ce qui permet de faire vibrer les liaisons moléculaires.

La lecture d'un spectre IR permet de déterminer les groupes caractéristiques qui composent une molécule organique grâce aux références données dans les tables. On parle de nombre d'onde $\nu=1/\lambda$

Sur un spectre IR on représente la transmittance T en fonction du nombre d'onde



extrait du sujet : <https://concours.univ-lyon1.fr/medias/fichier/asi-bap-b-ext->

Le spectre est représenté par des pics dirigés vers le bas, plus ou moins longs et plus ou moins larges. Les tables de références nous permettent d'identifier à quels groupes caractéristiques correspondent ces pics en fonction de leur position, leur taille et leur largeur.

Cette technique nous permet donc d'identifier les groupes caractéristiques des molécules d'un échantillon.

III : La spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN, Résonance Magnétique Nucléaire, permet d'obtenir des informations sur la structure de la chaîne carbonée d'une molécule organique. On étudie plus particulièrement la RMN des Hydrogènes, appelés protons, car ils sont constitués d'un seul proton en leur noyau. De plus les atomes d'hydrogènes sont très présents dans les molécules organiques, donc très « faciles » à étudier et à analyser.

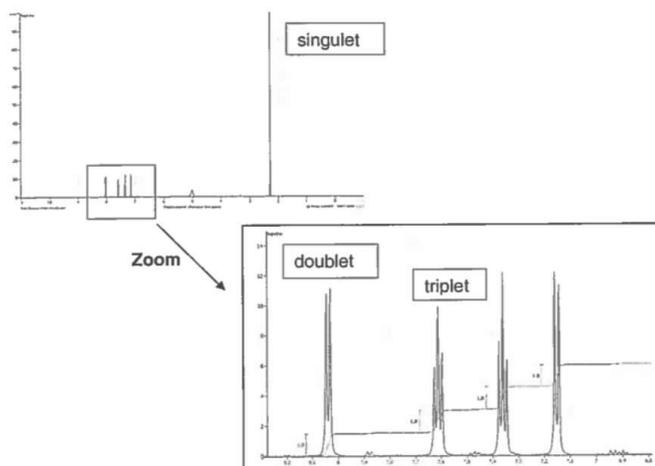
Lorsqu'un proton entre dans un champ magnétique, il dispose de 2 états d'énergie d'autant plus grand que le champ magnétique est fort. Il se comporte ainsi comme un aimant qui peut passer de l'état d'énergie E_1 à E_2 en absorbant un rayonnement magnétique de fréquence ν telle que $E_2 - E_1 = h \cdot \nu$. C'est ce que l'on appelle la résonance.

On parle d'effet écran quand la fréquence de résonance du proton est modifiée par les électrons environnant, ce qui diminue l'intensité du champ magnétique perçu par le proton.

La fréquence de résonance d'un proton à l'intérieur d'une molécule, dépend des liaisons et des atomes voisins. Ainsi, il devient possible de déterminer, en comparant les résultats aux tables données, l'environnement du proton et donc la molécule organique que nous venons d'analyser.

Document 2 : spectre RMN de la molécule d'aspirine

Extrait sujet de bac :
<https://labycee.org/amerique-du-nord-2013>



Le spectre est représenté par des pics dirigés vers le haut, avec en abscisses le déplacement chimique δ en ppm, sous forme de singulet, doublet, triplet... Tous les protons H d'une molécule sont identiques et sont ainsi représentés par un seul pic dont l'aire est proportionnelle au nombre de protons présents dans la molécule. On voit apparaître plusieurs pics si un proton est proche voisin, le signal apparaît sous la forme d'un doublet. Si 2 protons sont proches voisins du proton analysé, alors le signal comportera 3 pics soit un triplet...

Ces techniques de spectroscopie sont donc complémentaires car la seule spectro RMN ne permet pas d'identifier une molécule. Elle est souvent complétée par une spectroscopie IR.