REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE TISSEMSILT

Faculté des sciences et technologies

Polycopie de cours

Méthodes Physico-chimiques d'Analyse

Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Préparé par :

Dr. Belhocine Mohamed

Préface

Le présent polycopié est destiné aux étudiants de 2ème et 3ème licence Chimie des matériaux. Son programme regroupe les méthodes spectroscopiques d'analyse les plus utilisées pour caractériser les matériaux.

Ce polycopié est le résultat des enseignements que j'ai effectué dans le module méthodes Physico-chimiques d'Analyse pour le niveau L3, Chimie des matériaux, ainsi que le module technique d'Analyse Physico-chimique 2 pour le niveau L2, Chimie des matériaux.

Les cours sont présentés de façon simplifiée, plusieurs exemples des figures et tableaux sont donnés pour faciliter la compréhension. Une série d'exercices d'application est donnée à la fin de chaque chapitre.

Table de matière

Chapitre 1 : Définition et généralités sur les spectres électromagnétiques..... **4**

Chapitre 2 : Spectrométrie UV-Visible **11**

Chapitre 3 : Spectrométrie infrarouge..... **22**

Chapitre 4 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire……..…**39**

Chapitre 5 : Spectrométrie …..…….. ……..**61**

Chapitre. 6 : **Techniques thermiques (ATG, DSC)**…….….**82**

Chapitre. 7 : Diffraction des rayons X (DRX)…..…….……...……..……**89**

Chapitre.8 : Microscopie……...…….**97**

References bibliographiques **112**

Chapitre 1 : Définition et généralités sur les spectres électromagnétiques

1. Introduction

La spectroscopie est l'étude des interactions d'un rayonnement électromagnétique avec des ensembles de molécules ; la spectroscopie d'absorption est la plus répondue. Des quantum d'énergies apportées par les ondes électromagnétiques frappent l'échantillon et sont absorbés. La quantité d'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde du faisceau incident puisque suivant la valeur de la fréquence ν de la radiation électromagnétique, différentes transitions peuvent se produire entre les divers états d'énergie propre aux molécules de l'échantillon. La spectroscopie fournit des informations sur l'identité, la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière. Pratiquement les techniques spectrales sont utilisées pour l'identification d'un composé organique.

2. Définition d'un spectre

Sur un axe, tracé en abscisse, sont portées les longueurs d'onde ou les fréquences des énergies pour lesquelles la molécule a présenté des interactions. A chacune de ces longueurs d'onde va apparaitre un signal nommé pic, rai, bande ou massif, selon son aspect. L'ensemble constitue le spectre.

3. Rappel théorique

Une onde électromagnétique comporte à la fois un champ électrique et un champ magnétique oscillant à la même fréquence. Ces deux champs, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre se propagent dans un milieu selon une direction orthogonale. La propagation de ces ondes s'effectue à une vitesse qui dépend du milieu considéré. Dans le vide, la vitesse de propagation est égale à 3.10^8 m/s.

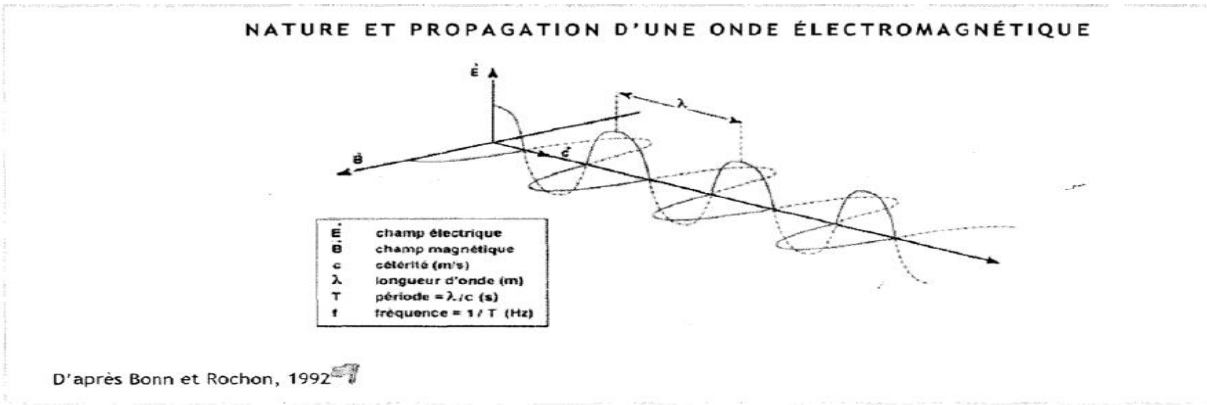


Figure.1. représentation d'une onde électromagnétique.

Les ondes électromagnétiques sont généralement caractérisées par les grandeurs suivantes :

- La fréquence (ν) : exprimée généralement en Hz
- Longueur d'onde (λ) : exprimé généralement en nm

  $\lambda = c/\nu$

- Nombre d'onde (σ ou $\overline{\nu}$) : exprimé généralement en cm^{-1}

  $\overline{\nu} = 1/\lambda$

- L'énergie (E) : exprimée en Joule (J)

  E= h.ν

4. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie (figure ci-dessous).

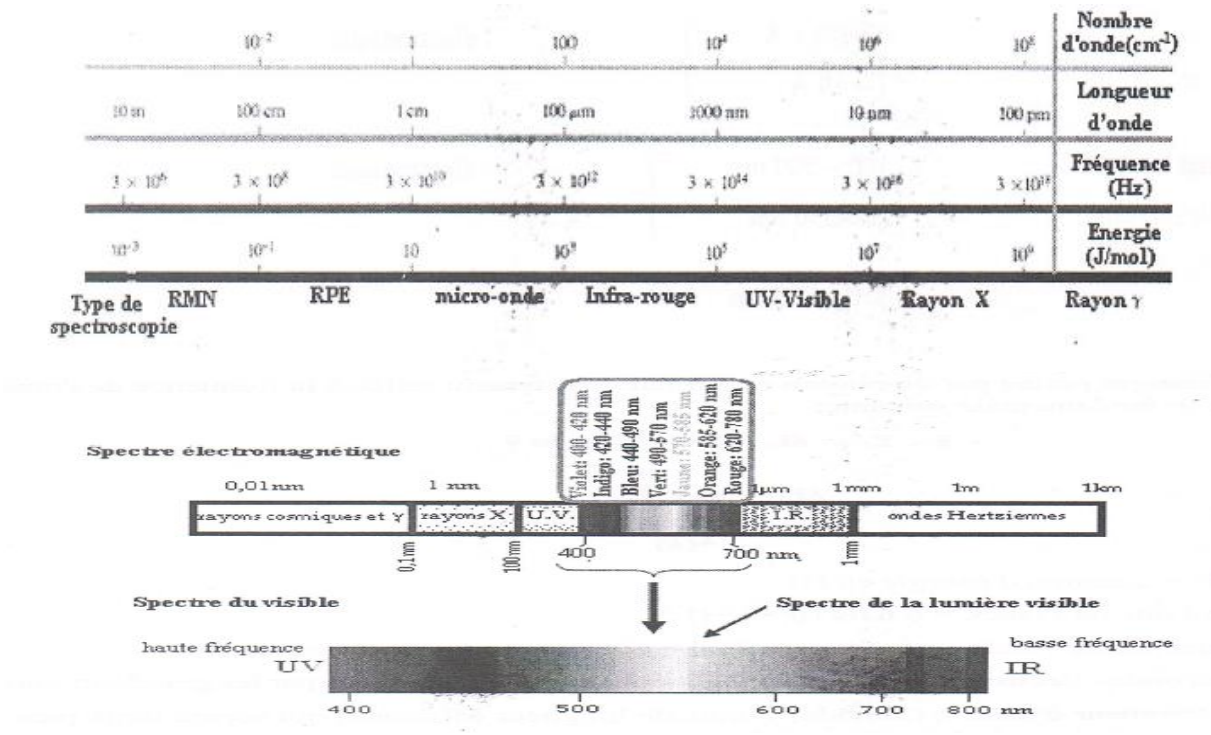


Figure 2. Spectre électromagnétique.

- **Les rayons gamma (γ) :**

Ils sont dus aux radiations émises par les éléments radioactifs, très énergétiques ; ils traversent facilement la matière et ils sont très dangereux pour les cellules vivantes. Leurs longueurs d'ondes s'étendent de 10^{-14} à 10^{-12}m.

- **Les rayons X :**

Rayonnements très énergétiques traversant plus ou moins facilement les corps matériels et un peu moins nocifs que les rayons gamma. Ils sont utilisés notamment en médecine pour les radiographies et dans l'industrie. Les rayons X ont des longueurs d'onde comprises entre un 10^{-12} et 10^{-8} m.

- **Les ultraviolets :**

Rayonnements qui restent assez énergétiques, ils sont nocifs pour la peau. Leurs longueurs d'onde s'échelonnent de 10^{-8} à 4.10^{-7} m.

- **Le domaine visible**

Correspond à la partie très étroite du spectre électromagnétique perceptible par notre œil.il s'étend de 4.10^{-7} (lumière bleue) à 8.10^{-7} (lumière rouge).

- **L'infrarouge**

Rayonnement émis par tous les corps dont la température est supérieure au zéro absolu. La gamme des infrarouges couvre les longueurs d'inde allant de 8.10^{-7} à 10^{-3} m.

- **Les ondes radio**

Ce domaine de longueurs d'onde est le plus vaste du spectre électromagnétique et concerne les ondes qui ont les plus basses fréquences. In s'étend des longueurs d'onde de quelques cm à plusieurs km.

5. Interaction radiation électromagnétique-matière

A. Energie de molécule

La molécule possède un mouvement interne des électrons, un mouvement de rotation et un mouvement de vibration des atomes. Tous ces mouvements sont quantifiés. On remarque que les mouvements de translation ne sont pas quantifiés et on ne le prend pas en compte.L'énergie d'une molécule en première approximation (approximation de born – oppenheimer) est écrite sous la forme suivante :

$$\mathbf{E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}}$$

E_{el} : énergie électronique (mouvement des électrons)

E_{vib} : énergie vibrationnelle (Oscillation de noyaux)

E_{rot} : énergie rotationnelle (rotation d'ensemble de la molécule)

Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différents :

$\mathbf{E_{el} >> E_{vib} >> E_{rot}}$

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont représentés par un diagramme énergétique et par des nombres quantiques n, v et J.

n : nombre quantique électronique
v : nombre quantique vibrationnelle

J : nombre quantique rotationnelle

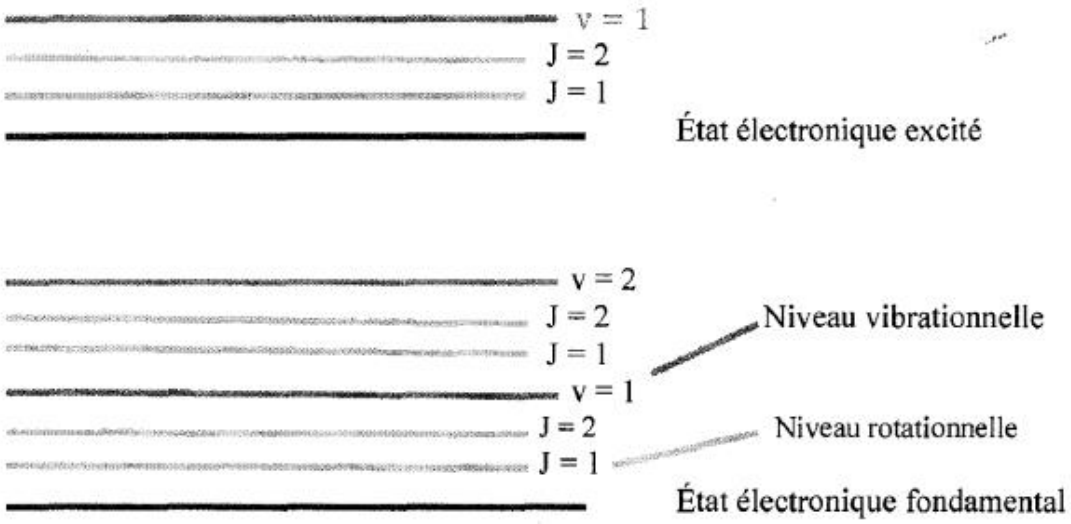


Figure.3. Diagramme énergétique.

Il est important de retenir que les différences d'énergie entre les niveaux d'énergie (de même nature) sont très différentes :

$$\Delta E_{el} >> \Delta E_{vib} >> \Delta E_{rot}$$

6. Les phénomènes spectroscopiques

A. Absorption

Si une matière est soumise à l'action d'un faisceau de lumière d'énergie donnée, un photon peut être absorbé. Le système passe du niveau d'énergie E_i au niveau d'énergie E_f.

$$h\nu = E_f - E_i \qquad E_f > E_i$$

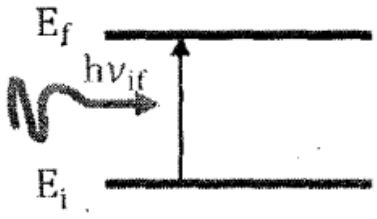


Figure.4. Schéma illustre le processus d'absorption.

B. Emission

Un système d'énergie E_f peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_i tel que :

$$\Delta E = h\nu = E_f - E_i$$

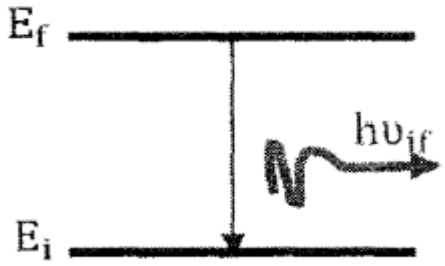


Figure.5. Schéma illustre le processus d'émission.

C. Diffusion

Le choc entre la matière et une radiation de fréquence ν_0 peut renvoyer le photon dans une autre direction avec ou sans modification de son énergie, on dit qu'il y a une **diffusion**.

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées reste inchangée par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit élastique. Ceci correspond à la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique ($\nu_o = \nu_d$).

ν_d : fréquence de l'onde diffusée

- Lorsque l'énergie des ondes diffusées change par rapport à l'énergie des ondes excitatrices, le choc est dit inélastique. Ce phénomène porte le nom de **diffusion Raman ou diffusion inélastique.**

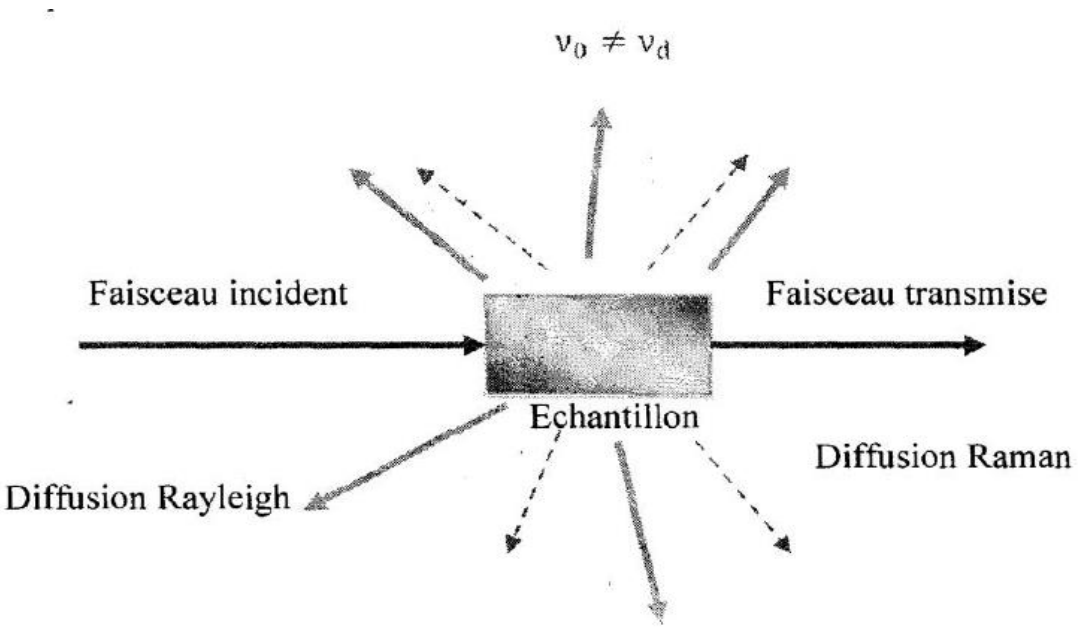


Figure.6. Schéma illustre le processus de diffusion.

7. Domaines d'application de la spectroscopie

Les applications des techniques spectrométriques couvrent différents domaine :

- ✓ Domaines d'analyse en biochimie et toxicologie.

- ✓ Domaines d'analyse environnementale .
- ✓ Domaine industriel (industrie pharmacetique, chimiqe,…).

La spectroscopie permet de :

- ➢ Identifier les molécules
- ➢ Déterminer la structure des composées.
- ➢ Fair une étude cinétique d'une réaction ou dosage
- ➢ Déterminer les mécanismes réactionnels
- ➢ Faire des analyses médicales (IRM, scintigraphie, mammographie,…)

Chapitre 2 : Spectrométrie UV-Visible

2.1. Définition

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 80-800 nm. Ce domaine spectral est divisé en deux plages de longueurs d'onde :

- UV (UV lointain : 80-200 nm; UV proche : 200-400 nm)
- visible (400-800 nm).

Son emploi est réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert.

2.2. Principe

Cette méthode consiste à étudier l'excitation d'une molécule soumise à un rayonnement UV-visible. Si on considère deux niveaux d'énergie **E_1** et **E_2** d'une molécule (par exemple π et π*) (figure.2.1).

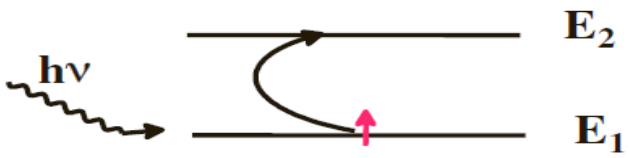


Figure.2. 1. Principe de la spectroscopie UV-visible.

Supposons un électron dans son état fondamental c'est-à-dire occupant le niveau E_1 de plus basse énergie. Irradions cette molécule avec un rayonnement d'énergie E = hν. Pour une longueur d'onde donnée λ_{1-2} correspondant à une fréquence ν_{1-2}. L'énergie envoyée sur cette molécule correspond exactement à la différence $\Delta E = E_2 - E_1$. L'électron passera alors du niveau E_1 au niveau E_2 par absorption d'un photon. On dira que l'on a une transition électronique. On a alors :

$$\Delta E = h\nu_{1-2} \text{ soit } \lambda_{1-2} = h.c/\Delta E$$

2.3. Différentes Transitions électroniques

Les composés de la chimie organique forment l'essentiel des études faites en UV/visible.

Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons **σ** ou **π** et les doublets non-liants **n** des atomes tels que H, C, N, O. Chaque fois qu'il en est possible, on indique pour toute bande d'absorption sa nature en relation avec les orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient d'absorption molaire **ε** ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$) calculé au maximum de la bande d'absorption. Les transitions permises sont (figure. 2.2):

$$\sigma \rightarrow \sigma *$$

$$n \rightarrow \sigma *$$

$n \rightarrow \pi *$
$\pi \rightarrow \pi *$

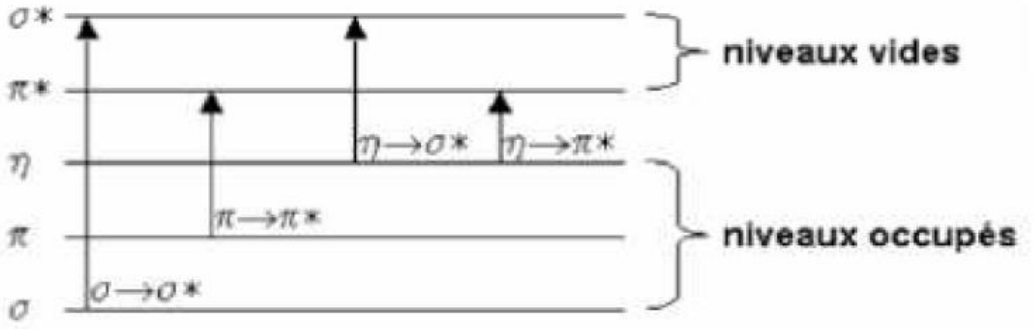


Figure. 2.2. Transitions électroniques permises.

2.3.1. Transition σ → σ*

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante **σ** dans une OM antiliante **σ*** demande beaucoup d'énergie.

Exemple :

Hexane (à l'état gazeux) : λ_{max} = 135 nm (**ε** = 10 000 l.mol^{-1} .cm^{-1}).

2.3.2. Transition n → σ*

Le saut d'un électron d'un doublet **n** des atomes O, N, S, Cl……. dans une OM **σ*** conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines.

Exemple :

méthanol : λmax =183 nm (**ε** = 50 l.mol^{-1} .cm^{-1}) ; éther : λmax = 190 nm (**ε** = 2 000 l.mol^{-1} .cm^{-1}) ; éthylamine : λmax = 210 nm (**ε** = 800 l.mol^{-1} .cm^{-1}) nm.

2.3.3. Transition n → π*

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type **n** à une OM antiliante **π***. On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

Exemple :

Éthanal : λmax = 293 nm (**ε** = 12 l.mol^{-1} .cm^{-1}).

2.3.4. Transition π → π*

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques. Il y a passage d'un électron d'une OM π vers une OM π*.

Exemple :

éthylène : λmax = 165 nm (ε = 16 000 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$).

2.3.5. Transition d → d.

De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires **d** (les métaux de transition). Il y a levée de dégénérescence des orbitale d sous l'effet du champ cristallin, conduisant à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations due à une transition d-d où on a le passage d'un électron d'une orbitale d occupée vers une orbitale d vacante de plus haute énergie.

Exemple :

Les solutions des sels métalliques de titane $(Ti(H_2O)6]^{+++}$ ou de cuivre $[Cu(H_2O)_6]^{++}$ sont bleues, le permanganate de potassium donne des solutions violettes, etc..

2.4. Différents chromophores

Les groupes fonctionnels des composés organiques (cétones, amines, dérivés nitrés, etc.) responsables de l'absorption en UV/VIS sont appelés **groupements chromophores** (Tableau. 2.1). Une espèce formée d'un squelette carboné transparent dans le proche UV et porteur d'un ou de plusieurs chromophores constitue un chromogène.

chromophores	exemple	transition	λ max (nm)	ε (L.mol-1.cm-1)	solvant
C=C	ethylène	**π → π***	170	15000	hexane
C≡C	1-hexyne	**π → π***	180	10000	hexane
C=O	ethanal	**n → π*** **π → π***	293 180	12 10000	hexane
N=O	nitrométhane	**n → π*** **π → π***	275 200	17 5000	éthanol
C-X	Bromure de méthyle	**π → σ***	205	200	hexane

2.5. Facteurs influençant les transitions électroniques :

Le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes est appelé effet bathochrome.Le déplacement des bandes d'absorption vers les petites longueurs d'ondes est appelé effet hypsochrome.

L'augmentation de l'intensité d'absorption est appelé effet hyperchrome.

La diminution de l'intensité d'absorption est appelé effet hypochrome.

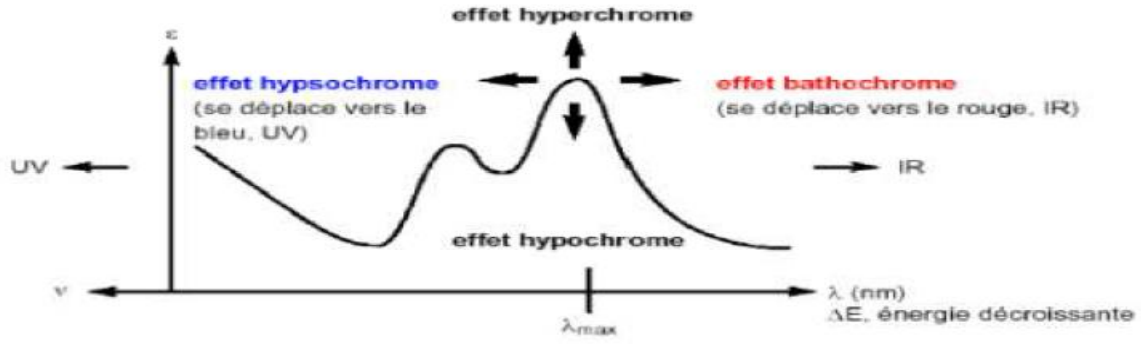


Figure I.3 Variations de l'absorbance.

- **Effet de la substitution**

L'effet inductif donneur provoque un effet bathochrome, c'est le cas de la présence des groupements alkyles sur les doubles liaisons.

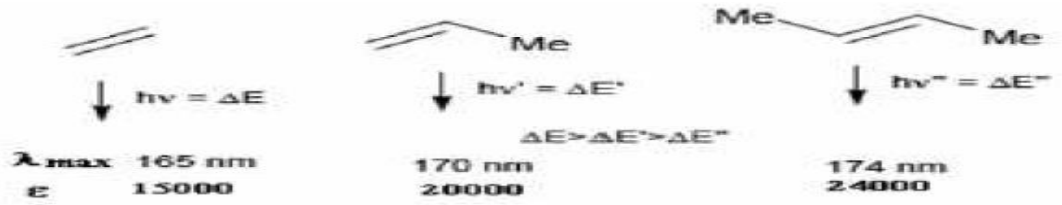


Figure I.4. Effet de la substitution sur l'absorbance.

- **Effet de la conjugaison**

L'augmentation de la conjugaison provoque un effet bathochrome. En effet, la délocalisation des électrons _ traduit la facilité de ces électrons à se déplacer le long de la molécule, et il est accompagné par un rapprochement des niveaux d'énergie.

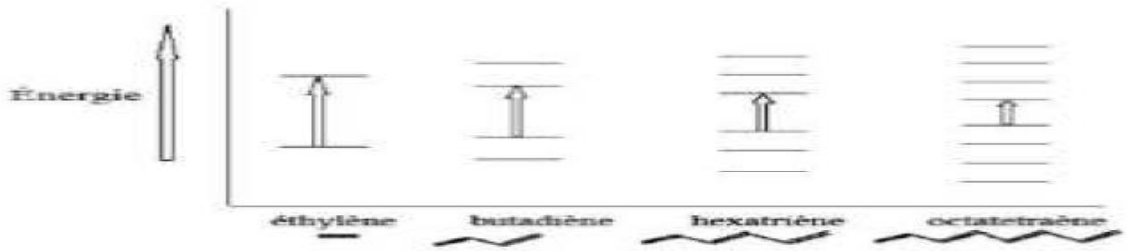
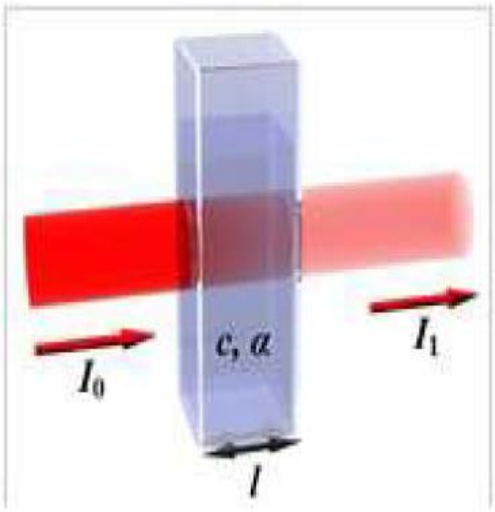


Figure I.5. Effet de la conjugaison sur l'absorbance.

2.5. Application en analyse quantitative

L'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative, depuis fort longtemps dans le domaine du visible. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. Pratiquement, on considère une cuve de longueur l, traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0. On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration C. S'il y a absorption, le rayon sortira avec une intensité I ($I < I_0$).



La loi de Beer Lambert établis un lien de proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration C : $A = \varepsilon.l.c$

ε : coefficient d'extinction ou coefficient d'absorption molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$)

L'absorbance A est aussi appelée densité optique (d.o)

$$A=\log I_0/I=\log 1/T$$

T : transmitance, $T = I/I_0$

2.5.1. Additivité de l'absorbance

A une longueur d'onde λ, l'absorbance A d'un mélange de n espèces absorbantes est la somme des absorbances des espèces.

$$A=\sum_{i=0}^{n} A_i\ (\varepsilon_i.\ l.\ C_i)$$

2.5.2. Détermination de la concentration d'une solution par étalonnage

A partir de la loi de Beer Lambert, il est possible de déterminer la concentration d'une espèce par mesure de son absorbance. Pour cela, on peut suivre le protocole expérimental suivant :

- On détermine la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption λmax.
- On prépare une série de solution à différentes concentrations C_i, et on mesure l'absorbance A_i de chacune de ces solutions à λmax.
- On trace la courbe d'étalonnage $A_i=f(C_i)$ (figure.2.3).
- On mesure l'absorbance A_x de notre solution de concentration inconnue C_x à λmax.
- A partir de la courbe on peut lire la concentration C_x de notre solution d'absorbance A_x.

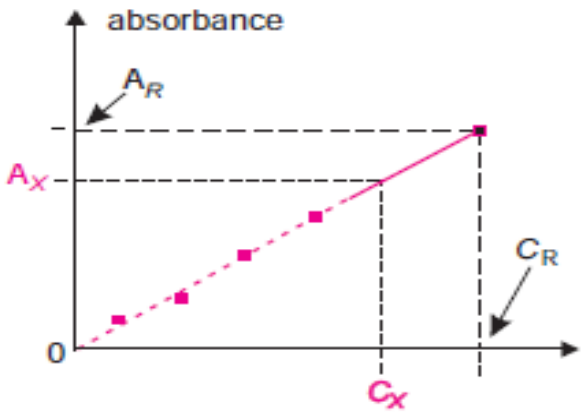


Figure. 2.3. Courbe d'étalonnage.

2.5.3. Appareillage

Il existe deux types d'appareils :

Les spectromètres à monofaisceau dont le schéma représentatif est donné dans la figure.2.4.

L'absorption mesurée pour une espèce chimique donnée correspond à trois absorbances:

- L'absorbance de la cellule qui peut être en quartz, en verre ou en polymère.
- L'absorbance du solvant.
- L'absorbance de l'espèce chimique dissoute.

Dans ce cas il est important de faire le blanc, c'est-à-dire de soustraire les deux premières absorbances qui ne sont pas dues à l'espèce chimique étudiée.

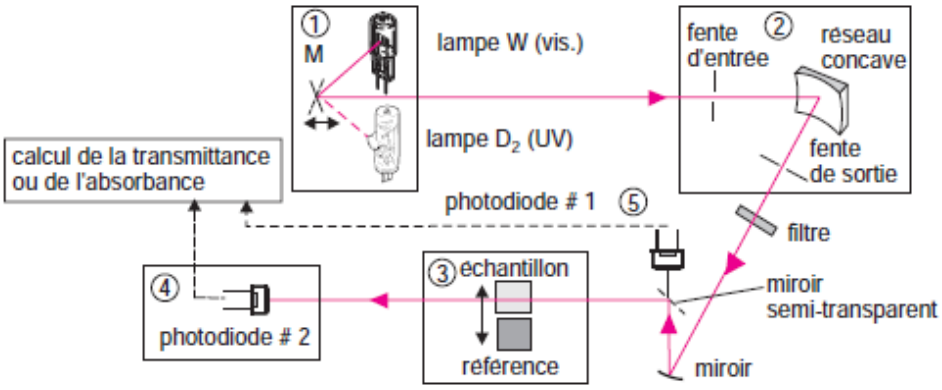


Figure.2.4. Schéma optique simplifié d'un spectrophotomètre simple faisceau de mode séquentiel. 1 : Deux sources coexistent mais une seule est choisie en fonction de la mesure. 2 : le monochromateur sélectionne la longueur d'onde de mesure. 3 : compartiment de mesure où une cellule contenant soit l'échantillon soit un blanc est placé sur le trajet optique. 4-5 : diode détectrice et diode de contrôle.

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

Les meilleurs spectrophotomètres dans ce domaine restent encore les ***appareils à deux faisceaux*** dont l'un traverse l'échantillon et l'autre sert de parcours de référence (figure.2.5). Dans ce cas, le spectrophotomètre permet de faire des mesures différentielles entre l'échantillon et le blanc analytique et faire la soustraction automatiquement par le logiciel de calcul.

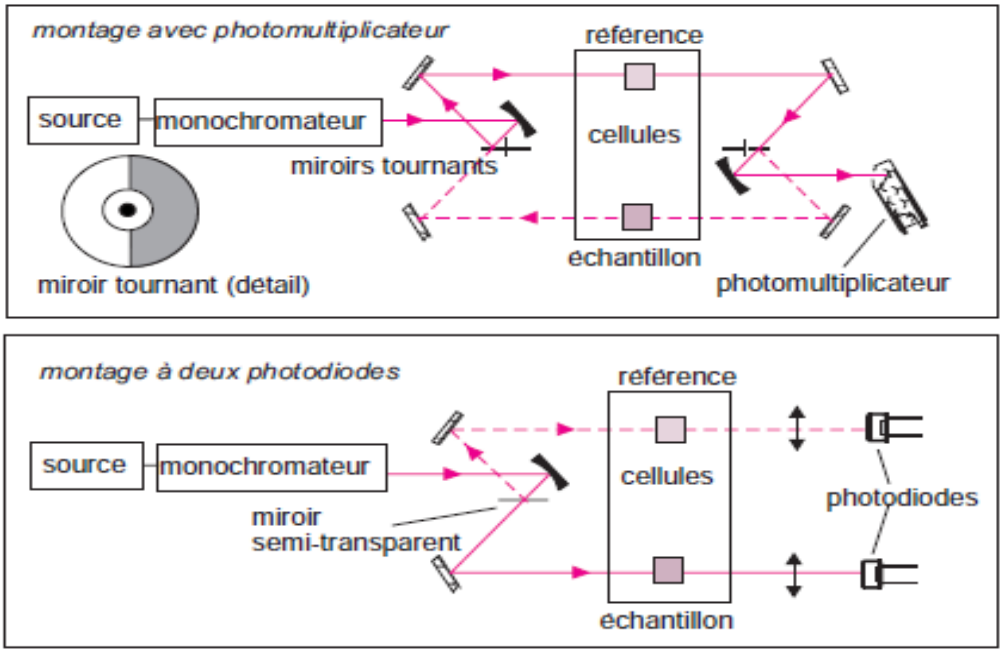


Figure.2.5. Schéma d'un spectrophotomètre à double faisceau.

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)

2.6. Série d'exercices N°1

Exercice 1 :

1) Calculez le ε_{max} d'un composé dont l'absorption maximale (A) est de 1,2. La longueur de la cellule l est 1 cm, la concentration est 1,9 mg par 25 ml de solution et la masse moléculaire du composé est de 100 g/mol.

2) Calculer le coefficient d'absorption molaire d'une solution de concentration 10^{-4} M, placée dans une cuve de 2 cm, avec $I_0 = 85,4$ et $I = 20,3$.

Exercice 2 :

Une solution aqueuse de permanganate de potassium ($C = 1,28 \times 10^{-4}$ mol·l^{-1}) a une transmittance de 0,5 à 525 nm, si on utilise une cuve de 10 mm de parcours optique.

a) Calculer le coefficient d'absorption molaire du permanganate pour cette longueur d'onde ?

b) Si on double la concentration, calculer l'absorbance et la transmittance de la nouvelle solution ?

Exercice 3 :

Les peintures et vernis extérieurs doivent être protégés de l'effet des radiations solaires pour ralentir leur dégradation (photolyse et réactions photochimiques).

Quelle doit être la concentration, en g·L^{-1}, d'un additif UV (*M*) pour que 90 % du rayonnement soit absorbé sur une épaisseur de 0,3 mm?

Données : $M = 500$ g·mol^{-1} ; $\zeta_{max} = 15\,000$ L·mol^{-1} ·cm^{-1} pour $\lambda_{max} = 350$ nm.

Exercice 4 :

On veut déterminer la concentration de deux sels A et B dans un échantillon inconnu en solution aqueuse. On enregistre un spectre dans le visible de chacun de ces deux composés pris séparément en solution aqueuse, ainsi que la solution échantillon à analyser.

Le trajet optique des cuves utilisées est de 1 cm.

Les valeurs des absorbances mesurées à 510 et 575 nm sur les trois spectres sont les suivantes :

	510 nm	575 nm
Composé A (C = 0,15M)	A = 0,714	A = 0,0097
Composé B (C = 0,06M)	A = 0,298	A = 0,757

Solution échantillon A = 0,4 A = 0,577

1) Calculer les 4 coefficients d'absorption molaires $\varepsilon_A(510)$, $\varepsilon_A(575)$, $\varepsilon_B(510)$, ε_B (575).

2) Calculer les concentrations molaires de A et de B dans la solution échantillon.

Exercice 5 :

Quelles sont toutes les transitions électroniques possibles pour les molécules suivantes : CH_4, CH_3Cl, $H_2C=O$

Exercice 6 :

On dispose d'une solution mère de sulfate de cuivre à 1 $mol.l^{-1}$. On en réalise diverses dilutions dont on mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe A = f (λ) pour une solution de sulfate de cuivre. La largeur de la cuve est de 1cm. On obtient le tableau suivant :

C ($mol.l^{-1}$)	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010	0,0050
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

1) Pourquoi a-t-on choisi de travailler à cette longueur d'onde ?

2) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

3) Déterminer le coefficient d'absorbance molaire dans ces conditions.

4) Quelle est la concentration d'une solution de sulfate de cuivre dont l'absorbance est A = 0,200.

2.6. Solution des exercices

Exercice 1 :

1) On applique la loi de Beer Lambert, **ε** = 1578,94 $mol^{-1}.l.cm^{-1}$.

2) $A = \log I_0/I = \varepsilon.l.C \Rightarrow \varepsilon = \frac{\log I0/I}{C.l} = 3100\ mol^{-1}.l.cm^{-1}$.

Exercice 2 :

1)

$A = \log 1/T = \varepsilon.l.C \Rightarrow \varepsilon = \frac{\log 1/T}{C.l}$

ε = 2351,7 $mol^{-1}.l.cm^{-1}$.

2) Si on double la concentration, la valeur de l'absorbance aussi sera doublet.

A = 2.log 1/T = 0,601 et T =1 /10^{A}= 0,25.

Exercice 3 :

Si 90 % du rayonnement est absorbé, le rayonnement transmis T = 0,1. Donc A = log 1/T =1 donc c = A/ ε .l= 2,22 × 10^{-3} mol·l^{-1}.

Pour M = 500 g·mol^{-1}, on trouve C = 2,22.10^{-3} × *500*= 1,11 g·l^{-1}

Exercice 4 :

1) On applique la loi de Beer Lambert :

Sel A	510 nm	575 nm
ε (mol^{-1}.l.cm^{-1})	4,76	0,064
Sel B	510 nm	575 nm
ε (mol^{-1}.l.cm^{-1})	4,96	12,61

2) On appliqué la d'additivité des absorbances :

C_A = 1,2.10^{-1}M.

C_B = 2.10^{-2} M.

Exercice 5 :

Les transitions sont :

CH_4 : σ →σ*

CH_3Cl : σ→ σ* et n→ σ*

CH_2O : σ→ σ*, n σ*, n →π* et π→ π*

Exercice 6 :

1) On choisit la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

2) On trace la courbe A = f(C), on obtient une droite qui passe par l'origine, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.

3) A partir de la courbe, on trouve ε = 3 mol^{-1}.l.cm^{-1}.

4) A partir de la courbe, on trouve pour A = 0,2, C = 0,067 M.

Chapitre 3 : Spectrométrie infrarouge

3.1. Présentation du spectre du moyen infrarouge

L'infrarouge met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 μm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5 μm) et en moyen infrarouge (2,5–50 μm). Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il a pris une grande importance dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative. Le domaine du moyen infrarouge est, par contre, plus riche en informations sur les structures des composés examinés. De ce fait, il est très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les groupements fonctionnels des composés organiques.

3.2. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

Plus précisément, on sait que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. Si on irradie une telle liaison non symétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il va naître une interaction avec le dipôle électrique de la liaison. Autrement dit la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence mécanique de vibration et la fréquence électromagnétique de la radiation (figure.4.1). Cette approche simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, ce qui est le cas des molécules telles O_2, N_2, Cl_2, aux liaisons non polaires, il n'y ait pas couplage avec l'onde électromagnétique et qu'aucune absorption d'énergie ne se produise. Ces liaisons sont dites « transparentes » dans le moyen infrarouge.

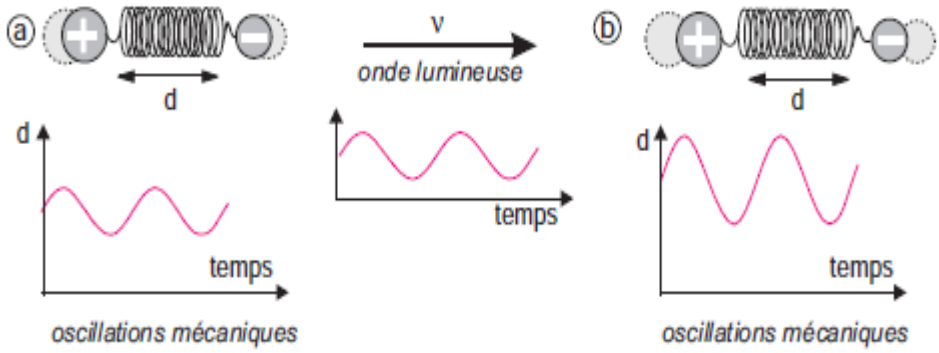


Figure 4.1. Interprétation « mécanique » de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée. La fréquence mécanique de l'onde n'est pas changée par absorption du photon, seule son amplitude croît.

3.3. Bandes de vibration rotation du moyen infrarouge

Les atomes des molécules sont en perpétuel mouvement. Chacun d'eux a trois degrés de liberté si l'on se réfère aux trois coordonnées cartésiennes classiques. Tous ces mouvements confèrent à chaque molécule isolée une énergie mécanique totale. La théorie pose comme postulat qu'elle résulte de la réunion de termes quantifiés indépendants nommés énergie de rotation E_{Rot}., énergie de vibration E_{Vib} et énergie électronique moléculaire E_{Elec} :

$$E_{Tot} = E_{Rot} + E_{Vib} + E_{Elec}$$

Dans le moyen infrarouge, une source émettant une radiation de 1000 cm^{-1} correspond à des photons dont l'énergie est de $E = h\nu = 0{,}125$ eV. Si un tel photon est absorbé par une molécule, son énergie totale sera augmentée de cette valeur. La théorie montre que le terme E_{vib} sera modifié mais que le terme E_{Elec} ne sera pas perturbé.

Comme les échantillons ordinaires sont sous forme condensée liquide ou solide (purs ou en solution) et non pas sous forme d'espèces isolées, il se produit de nombreuses interactions dipôle-dipôle entre les espèces présentes, ce qui perturbe les niveaux d'énergie, et par suite les longueurs d'onde d'absorption. On est donc toujours en présence de spectres formés de pics élargis appelés **bandes**, pouvant s'étendre sur des dizaines de cm^{-1}.

3.4. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles

Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1}, ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 $kj.mol^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules. Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort (figure 4.2).

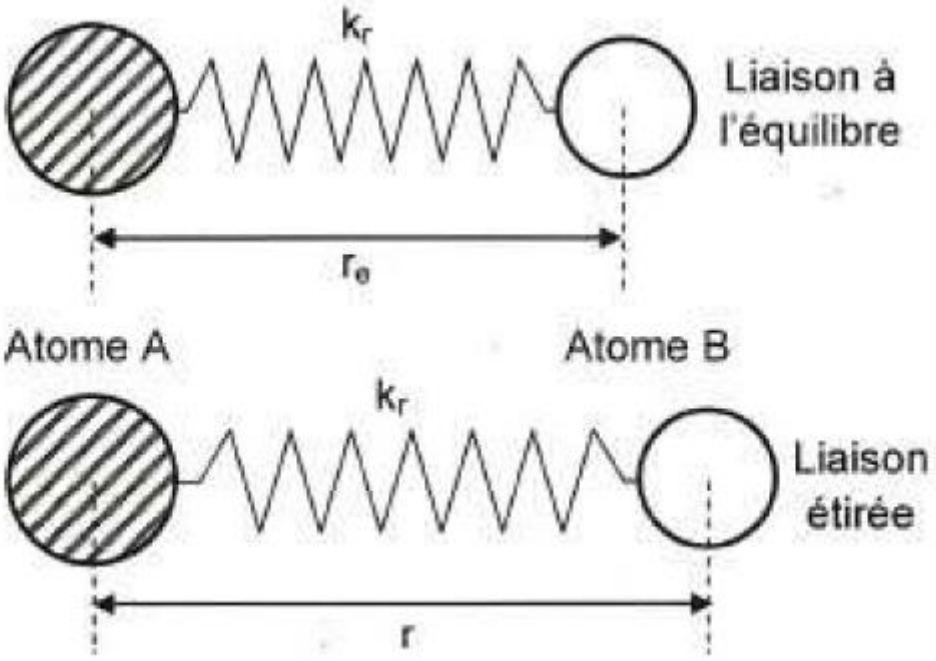


Figure 4.2. Modèle de l'oscillateur harmonique.

Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre re, et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k ($N.m^{-1}$) et des deux masses. La fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke :

$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$ avec μ est la masse réduite du système.

$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m1}+\frac{1}{m2}$; Sachant que : $\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c}$

Donc, $\bar{\nu}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$

En spectrométrie IR, une longueur d'onde d'absorption caractérise une fonction (alcool, carbonyle, ester…..).

3.5. Bandes caractéristiques des composés organiques

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons.

On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration

de déformation (figure4.3.).

1) Vibration d'élongation (Stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

On a deux possibilités de vibration d'élongation : symétrique et asymétrique.

2) Vibration de déformation (bending)

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles : dans le plan et hors du plan.

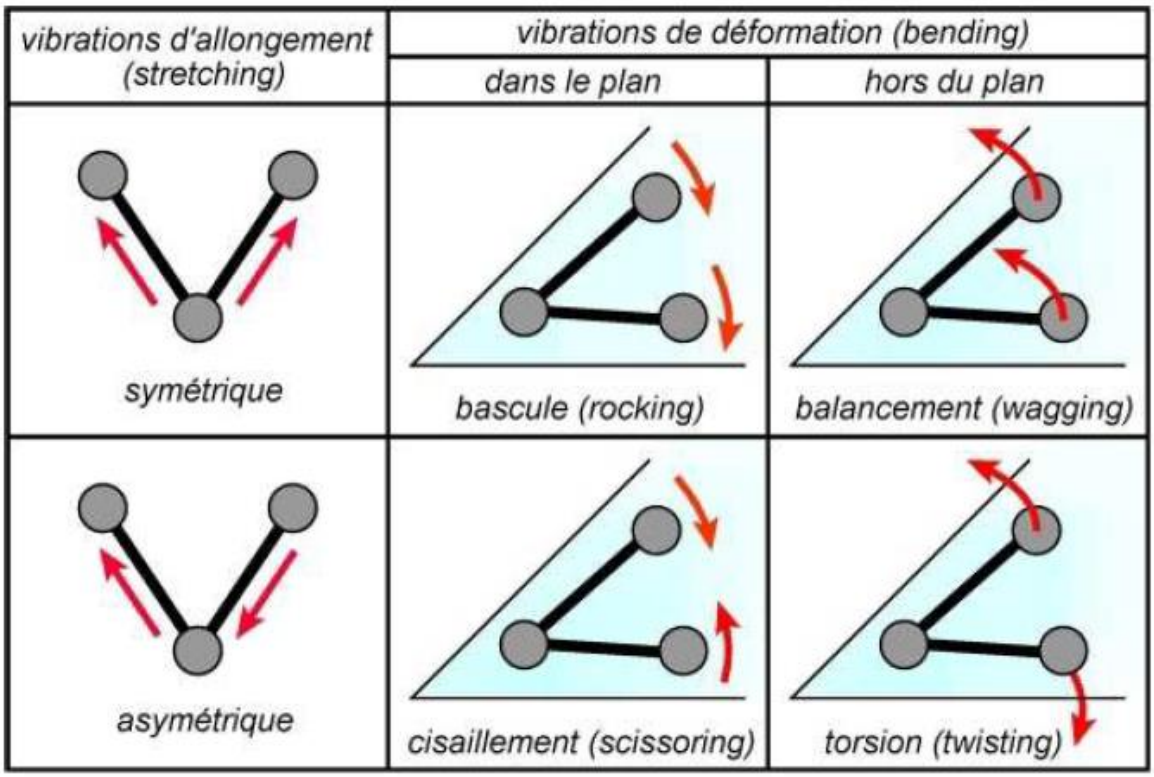


Figure 4.3. Différents types de vibrations.

3.6. Instrumentation

L'échantillon est incorporé sur un support qui n'absorbe pas dans l'infrarouge, le support utilisé est le KBr.

Un mélange homogène de KBr contenant environ 1% de l'échantillon à analyser est broyé, ensuite placé dans un moule et soumis à une très forte pression. Il est ensuite extrait du moule sous forme d'une pastille très fine.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui

va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente (figure 4.4). Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

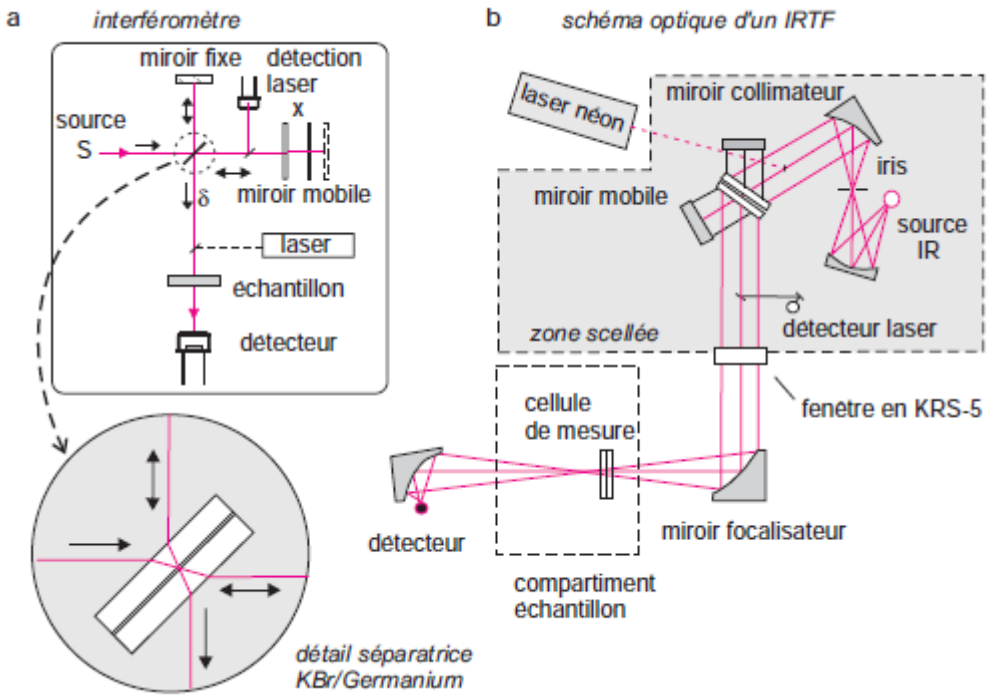


Figure 4.4. Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourrier.

(source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac).

3.7. Comparaison des spectres

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

La région 4000-1300 cm^{-1} : appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine : O-H (3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1})……

La région 900-650 cm^{-1} : cette région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région.

La région intermédiaire 1300-900 cm^{-1} est appelée région de l'empreinte digitale :

L’absorption dans cette zone est très complexe avec des bandes issues d’interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire.

1) Les alcanes

Les spectres IR des alcanes présentent les bandes des vibrations d’élongation ν et de déformations δ des liaisons C-H et C-C.

δ (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\upsilon}$ < 500 cm^{-1}, elles ne sont pas toujours observées.

ν (C-C) apparaissent dans le domaine 1200-800 cm-1.

Etant faibles, ces bandes n’aident pas à l’identification.

δ (C-H) apparaissent dans le domaine1475-1340 cm-1 elles sont de forte intensité.

ν (C-H) apparaissent dans le domaine 3000-2840 cm-1 elles sont de forte intensité.

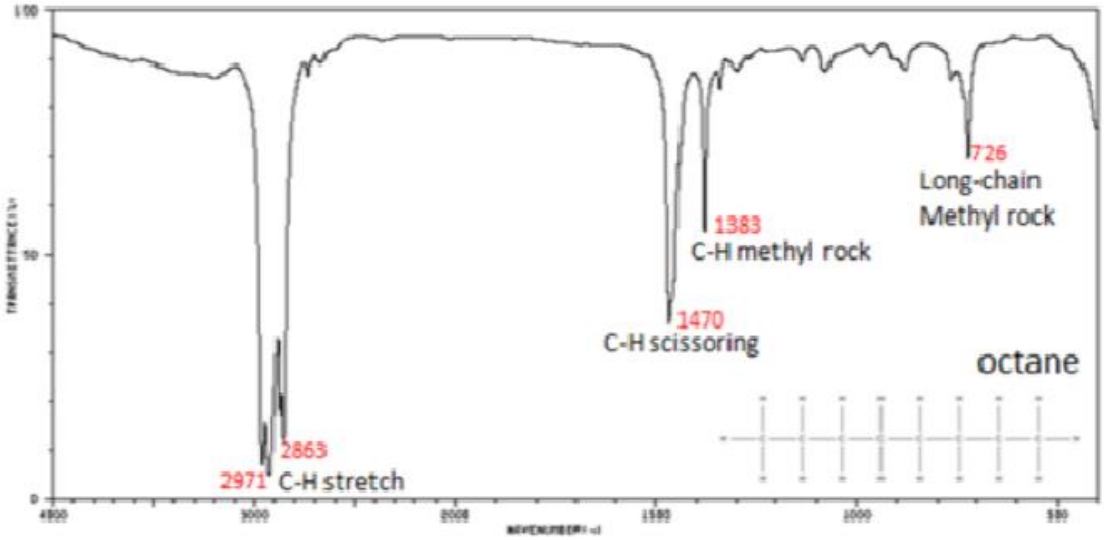


Figure 4.5. Spectre IR de l’octane.

2) Les alcènes

Trois bandes de vibration sont possible ν (C=C), ν (C-H) et δ (C-H). Les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l’alcène, et de la conformation (cis et trans).

ν (C=C) : 1680-1610 cm^{-1}

ν (C-H) : 3095-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 1000-650 cm^{-1}

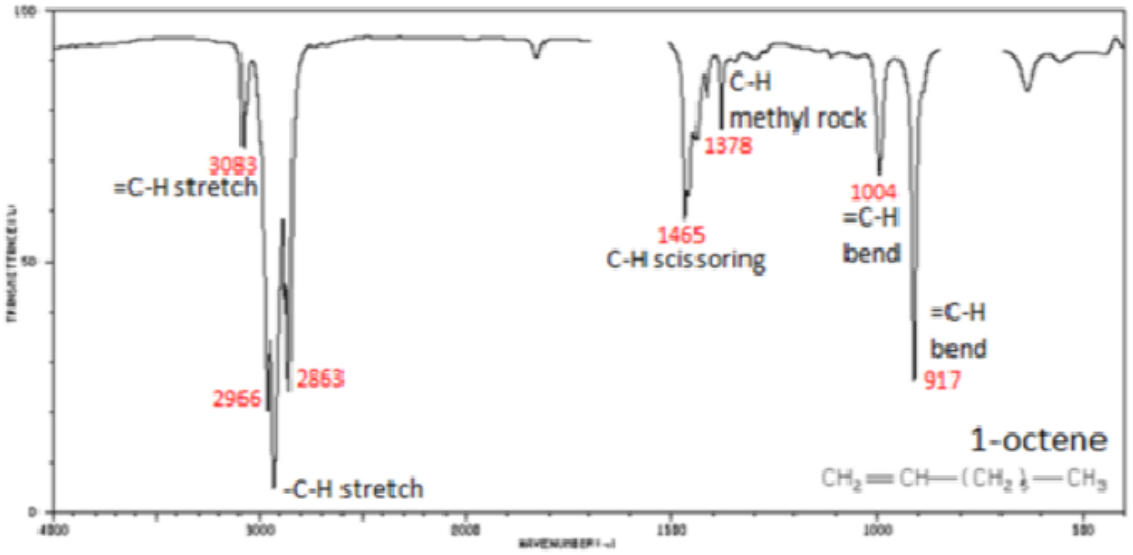


Figure 4.6. Spectre IR du 1-octène.

3) Les alcynes

Les bandes caractéristiques des alcynes

ν (HC≡CH) : 2100-2260 cm^{-1}

ν (C-H) : 3330-3267 cm^{-1}

δ (C-H) : 700-610 cm^{-1}

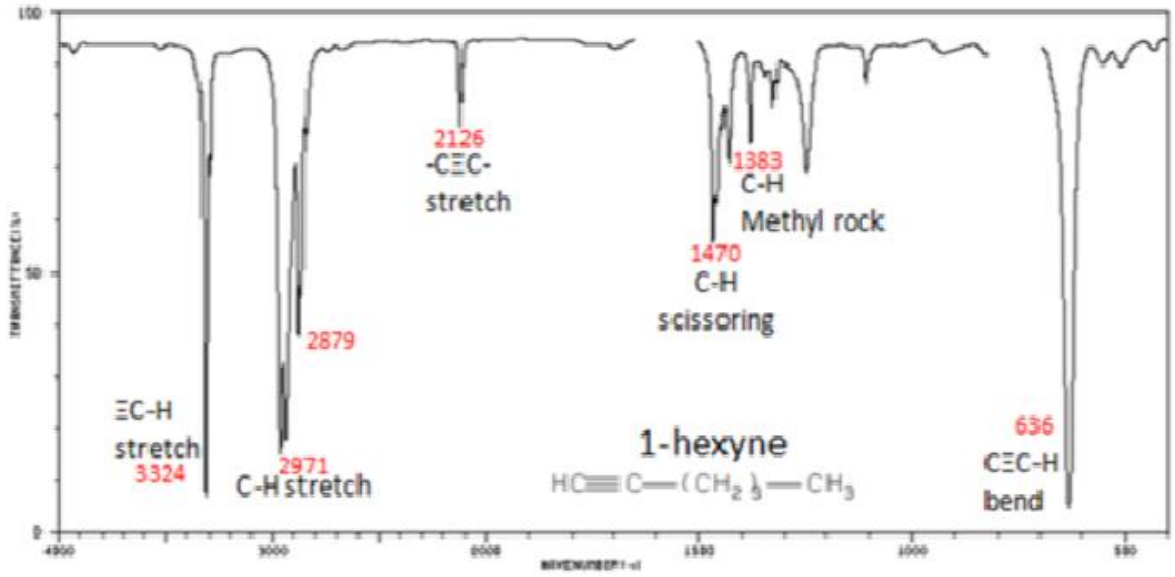


Figure 4.7. Spectre IR du 1-hexyne**.**

4) Les aromatiques

Les aromatiques présentent des bandes de vibration avec lesquelles ils peuvent être identifiés facilement :

ν (C=C) : 1600-1500 cm^{-1}

ν (C-H) : 3100-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 900-690 cm^{-1}

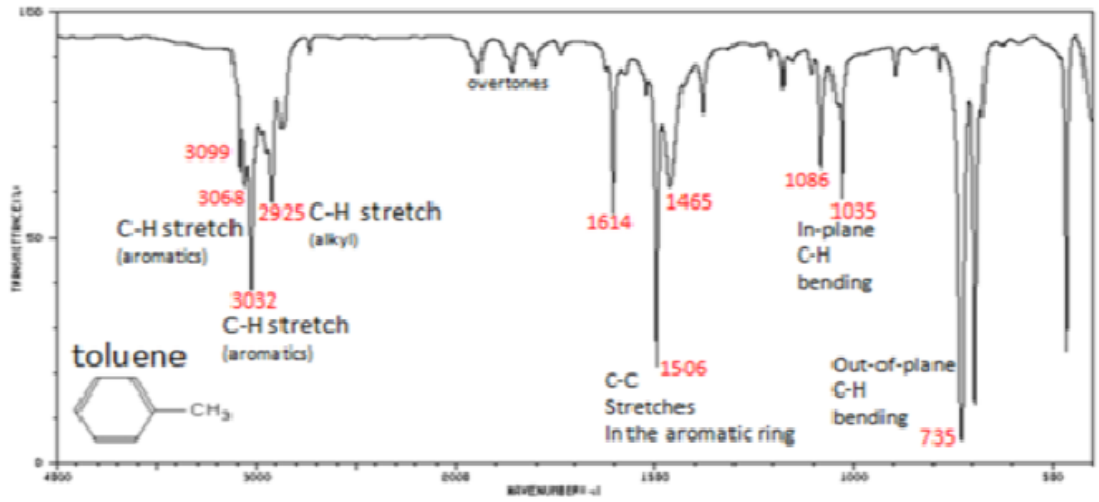


Figure 4.8. Spectre IR du toluène.

5) Les alcools et phénols

Les bandes caractéristiques proviennent des élongations ν (O-H) et ν (C-O) et de la déformation δ (O-H).

Vibration d'élongation ν (O-H) : ces bandes de vibration sont très larges et caractéristiques de la fonction alcool.

Les OH libres absorbent intensément entre 3700-3584 cm^{-1}.

Les OH sont souvent impliqués dans les liaisons à pont hydrogène, ce qui affecte la fréquence de vibration de νO-H (3200 <ν< 3400 cm^{-1}).

Vibration d'élongation ν (C-O) : 1260-1000 cm^{-1}.

Vibration de déformation δ (O-H) : dans le plan:1420-1330 cm^{-1} et hors du plan: 769-650 cm^{-1}

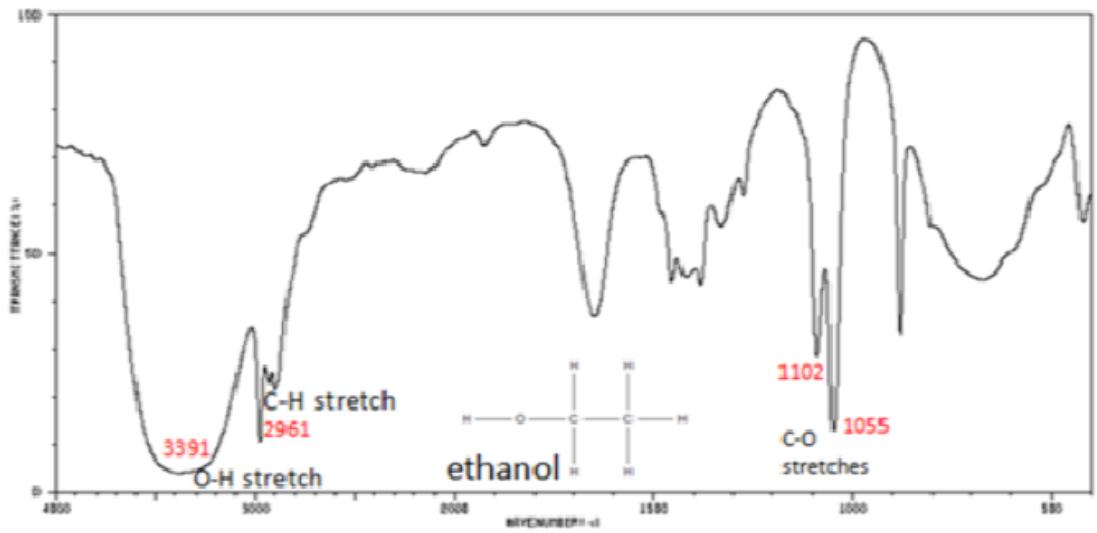


Figure 4.9. Spectre IR de l'éthanol.

6) Aldéhydes et cétones

La fonction carbonyle est l'une des fonctions qu'on caractérise très facilement par infrarouge, par la vibration d'élongation C=O qui présente une bande très intense et fine entre 1685 et 1750 cm^{-1}. Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et déformation de **C-CO-C** dans le domaine 1300-1100 cm^{-1}.

Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration d'élongation ν (C-H) : 2830-2695 cm^{-1}.

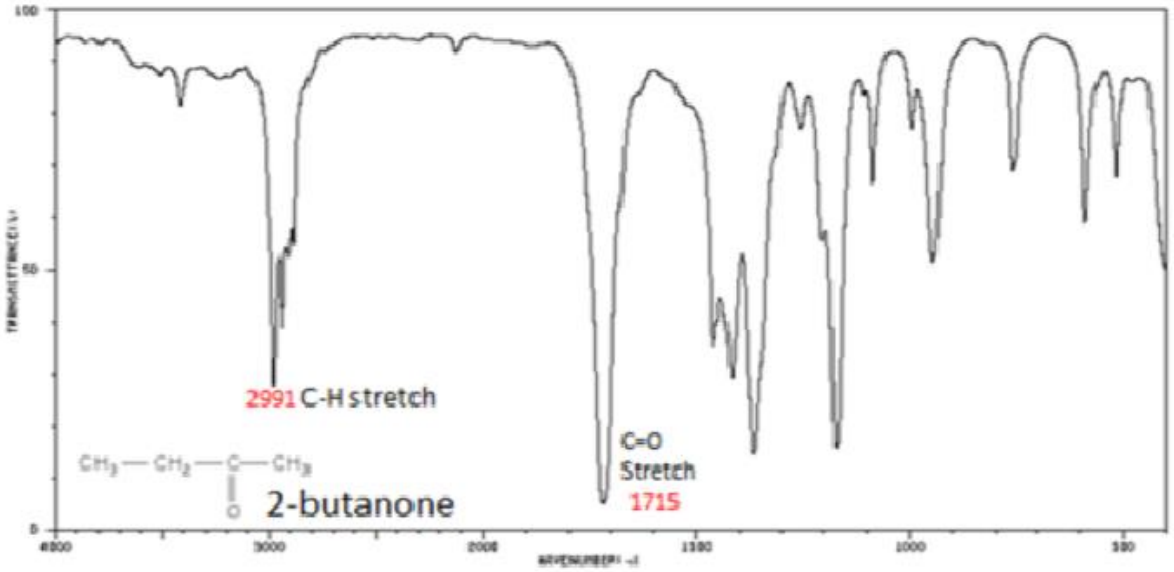


Figure 4.10. Spectre IR de la butanone.

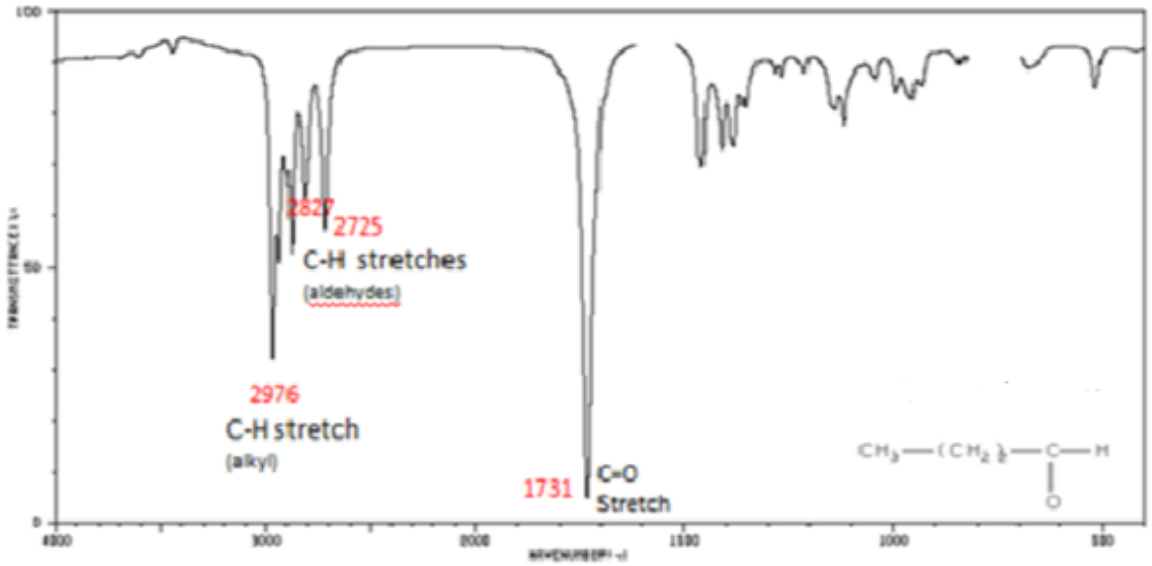


Figure 4.11. Spectre IR du butanal.

7) Acides carboxyliques COOH

En solution ou à l'état solide, des fortes liaisons hydrogène. La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H libre apparait uniquement pour les solutions très diluées vers 3520 cm^{-1}. La bande de vibration ν (C=O) apparait dans le domaine 1760-1700 cm^{-1}, elle est plus intense que celles des aldéhydes et cétones. Deux autres bandes sont caractéristiques des acides carboxyliques, celle de la vibration d'élongation ν (C-O) qui apparait dans le domaine 1320-1210 cm^{-1} et celle de la déformation δ (O-H) dans la zone 1440-1395 cm^{-1}.

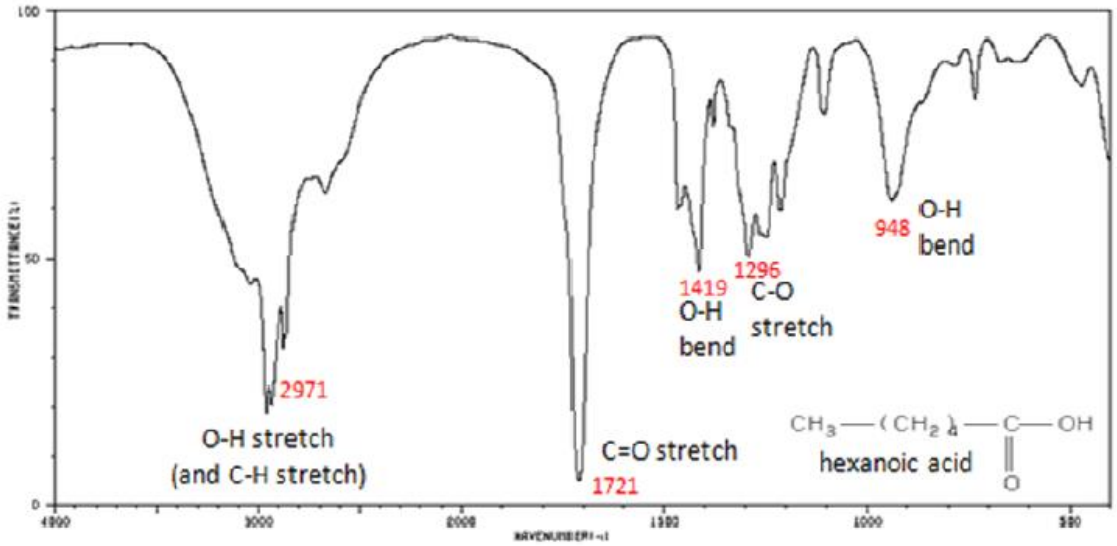


Figure 4.12. Spectre IR de l'acide hexanoique.

8) Amines

Les amines primaires $–NH_2$ présentent deux bandes de vibration ν (N-H), l'une dans le domaine 3400-3300 cm-1 et l'autre dans le domaine 3330-3250 cm^{-1}.

Les amines secondaires présentent une seule bande de vibration ν (N-H) dans le domaine 3350-3310 cm^{-1}. Ces bandes sont plus fines que celles de ν (O-H).

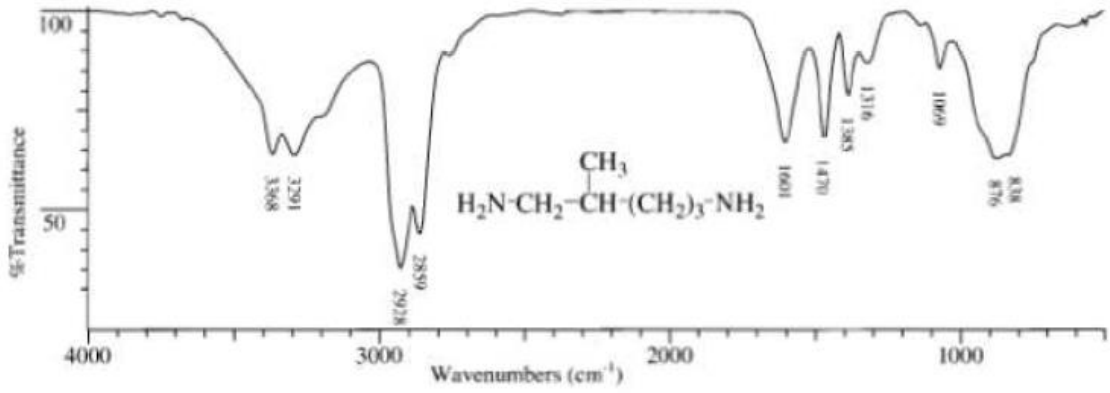


Figure 4.13. Spectre IR du 2-méthylpentane1,5-diamine.

3.8. Série d'exercices

Exercice 01 :

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890 cm^{-1} du à la vibration d'élongation de la liaison H-Cl.

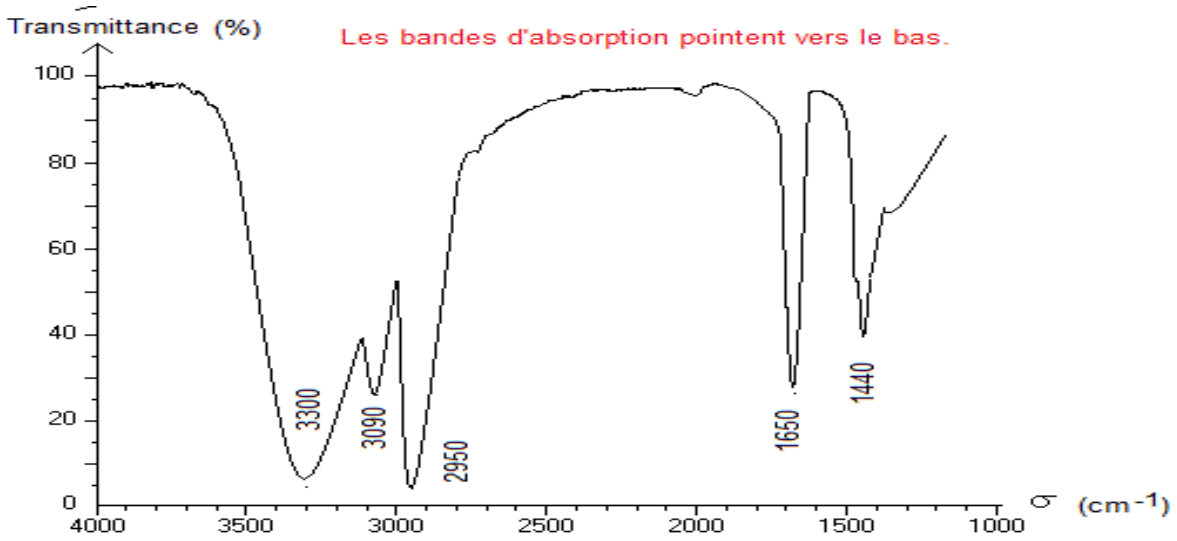
1) Calculer la constante de rappel de la liaison H-Cl.

2) Calculer le nombre d'onde du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl. Conclure.

2D : deutérium (isotope de l'hydrogène).

Exercice 02 :

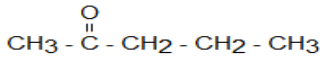
La formule brute d'un composé chimique est $C_5H_{10}O$. Son spectre infrarouge est donné ci-dessous :



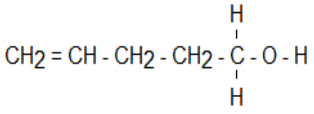
1- Quelles sont les liaisons possibles mises en évidence par le spectre ci-dessus ?

2- La molécule analysée peut-elle être l'une des 2 suivantes :

1-pentan-2-one: $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$



2-pent-4-èn-1-ol : $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$

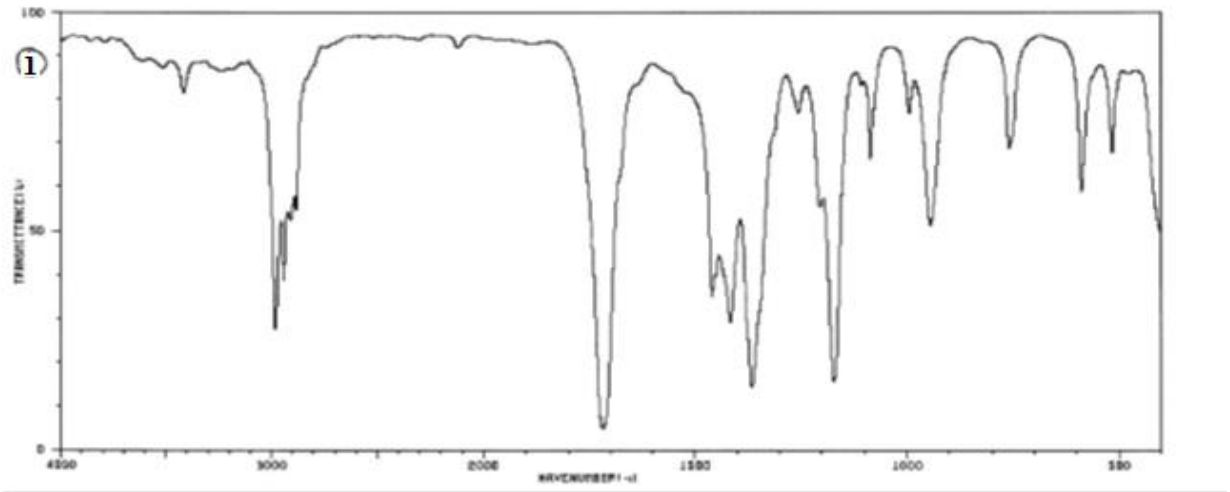


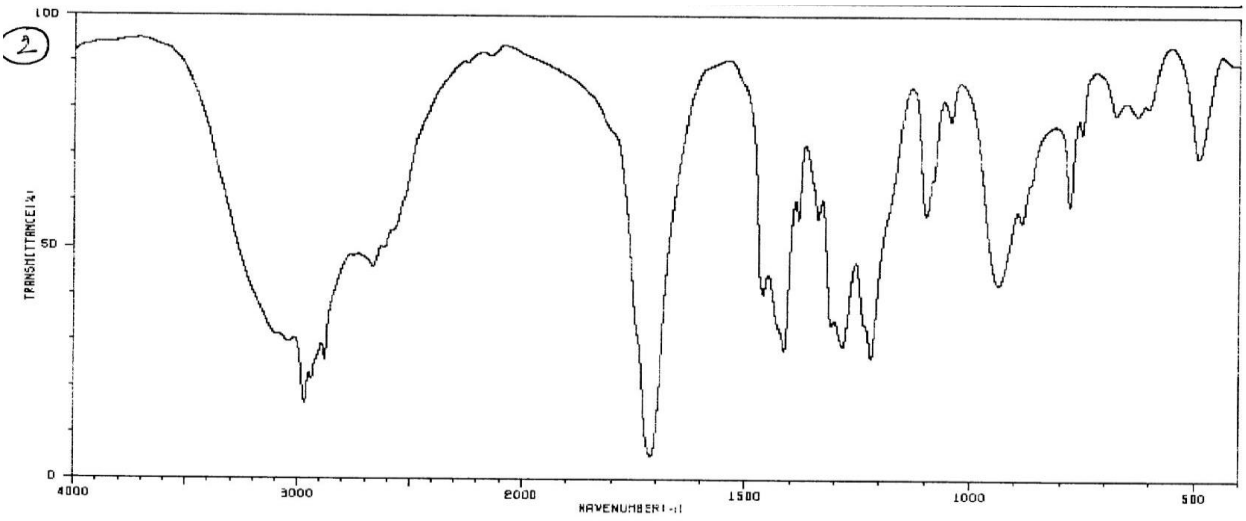
Liaison	O - H libre	O - H avec pont hydrogène	N - H	C_{tri} - H	$C_{tétra}$ - H vibration longitudinale	C = O	C = C	$C_{tétra}$ - H vibration angle $\overset{\frown}{HCH}$	C - O	$C_{tétra}$ - $C_{tétra}$
Nombre d'ondes $\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1})	3580 à 3650	3200 à 3400	3100 à 3500	3000 à 3100	2800 à 3000	1650 à 1750	1625 à 1685	1415 à 1470	1050 à 1450	1000 à 1250
Intensité	Forte, fine	Forte, large	Moyenne	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Forte	Forte	Forte

Exercice 03 :

Les spectres I.R. ci-dessous sont ceux d'un alcool, d'un aldéhyde, d'un acide carboxylique.

Attribuer à chaque spectre le type de composé correspondant on utilise le tableau 1.





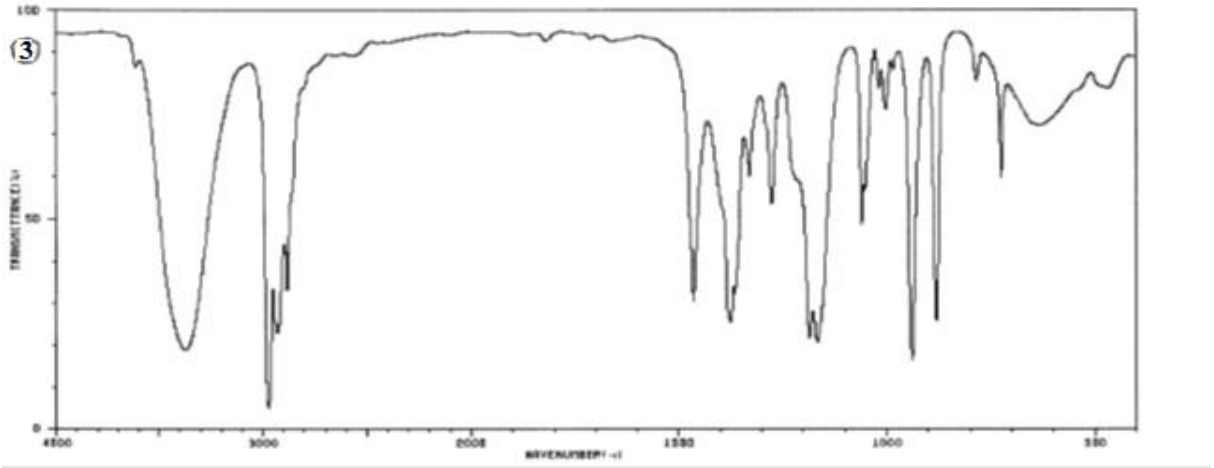


Tableau 1 : Les fréquences de vibration de quelques liaisons

Fonction	liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
alcane	C-H (C tétraédrique)	2850–3000	Forte
alcène	C-H (C trigonal)	3010–3100	moyenne
	C=C	1620–1680	variable
alcool	O-H libre	3500–3700	Forte ; fine
	O-H lié	3200–3600	F ; large
aldéhyde	C=O	1650–1730	Forte
	C-H (C trigonal)	2750–2900	moyenne ; 2 pics
cétone	C=O	1650–1730	Forte
acide carboxylique	C=O	1680–1725	Forte
	O-H	2500–3300	F à m ; large
	C-O	1210–1320	Forte
ester	C=O	1700–1740	Forte
	C-O	1000–1300	2 pics ou plus
amine	N-H	3100–3500	M
	N-H	1560–1640	F ou m
amide	N-H	3100–3500	F
	N-H	1560–1640	F ou m
	C=O	1650–1700	

Exercice 04 :

Soit la série de bandes IR (en cm^{-1}) suivante :

a) 3372 (l,F), 3045 (f), 1595 (m), 1224 (F)

b) 2962 (F), rien entre 2800-1600 cm-1, 1450 (m), 721 (f).

c) 3371 (f), 2924 (F), 1617 (f), 1467 (m), 1378 (f).

d) 3070 (f), 1765 (F), 1594 (m), 1370 (m), 692 (f).

F : forte, f : faible, m : moyenne, l : large

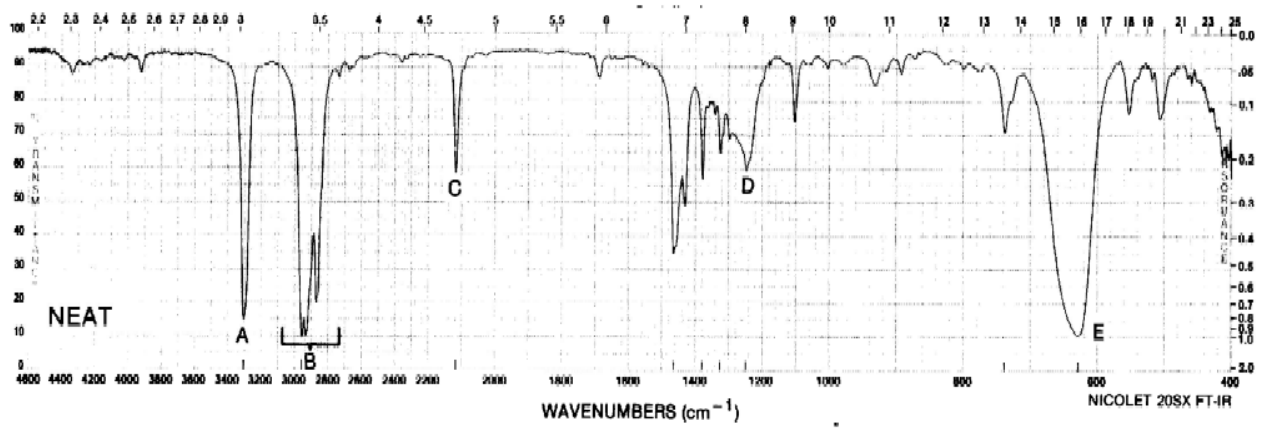
Chaque série correspond à un des composés suivants : acétate de phényle, octylamine, phénol, dodécane.

Attribuer à chaque composé son spectre IR en indexant toutes les bandes.

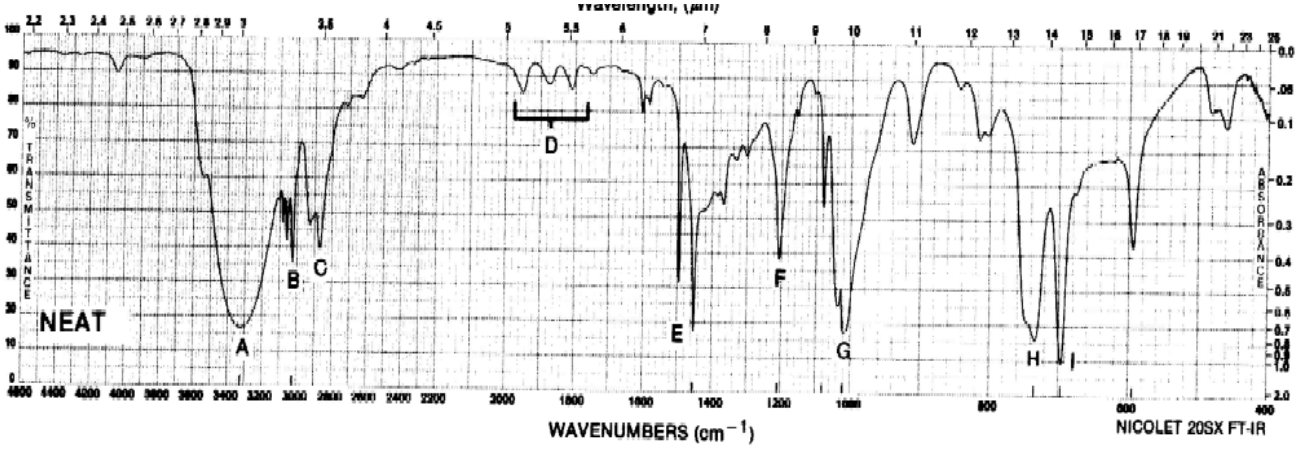
Exercice 05 :

Soient les spectres infra-rouge 1-3 représentés ci-dessous. Ils correspondent chacun à un composé figurant dans la liste suivante : aminobenzène, pentan-2-one, phénylméthanol, méthylbenzène, hex-1-yne, phénol.

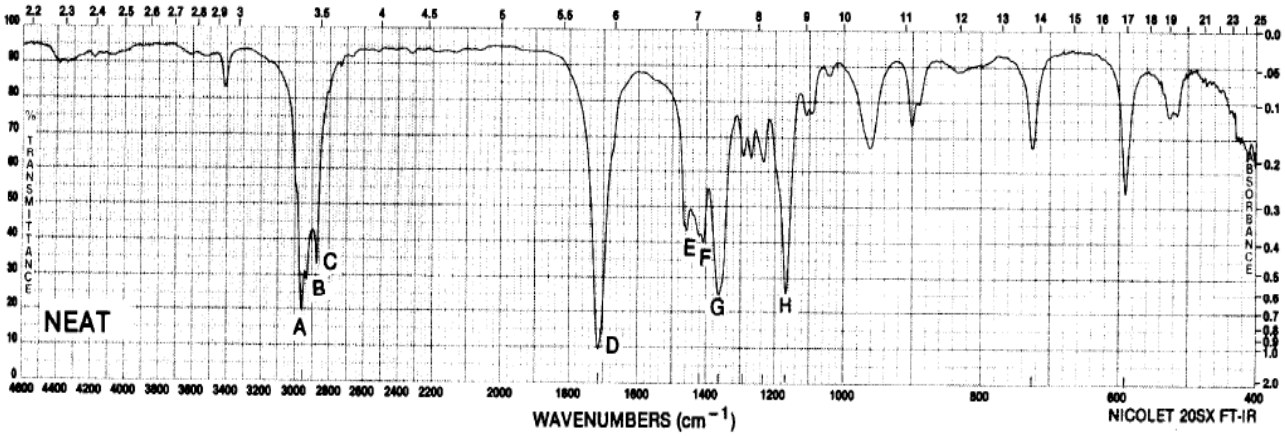
Attribuer à chaque spectre le composé correspondant, en indexant les bandes les plus importantes.



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

Exercice 06 :

On donne quelques bandes IR importantes (en cm^{-1}) caractéristiques pour quatre isomères d'un composé dont la formule brute est C_4H_8O.

Isomère A : 3000, 1718, 1370 et 1176.

Isomère B : 3300 (b), 2940, 1666 (w), 1075, 1000 et 962 (s).

Isomère C : 2970, 2718 et 1724.

Isomère D : 2950, 1612 (s), 1100, 1030 et 962.

s = strong (fort), w = weak (faible), b = broad (large).

Il s'agit des fonctions : aldéhyde, cétone, alcool et alcène.

1)- Attribuer à chaque isomère le type de composé correspondant.

4.9. Solutions des exercices

Exercice 01 :

1) On applique la loi de Hooke :

k = 478,8 $N.m^{-1}$.

2) $\bar{\upsilon}$ = 2075,2 cm^{-1}.

Exercice 02 :

1. Les liaisons possibles mises en évidence par le spectre :

Pic à 3300 cm^{-1} : ν(OH)

Les deux Pics à 3300 et 2950 cm^{-1} correspondent à ν(CH)

Pic à 1650 cm^{-1} : ν(C=C)

Pic à 1450 cm^{-1} : ν(δOH)

2. La molécule analysée est : 2-pent-4-èn-1-ol : $CH_2 = CH- CH_2 - CH_2 - CH_2OH$

Exercice 03 :

En utilisant le table IR, on peut facilement identifier les composés en se basant sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre 1 : acide carboxylique ; ($\bar{\upsilon}$ (OH) = 3400 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1700 cm^{-1}).

Spectre 2 : aldéhyde ; ($\bar{\upsilon}$ (CH) = 2700 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1700 cm^{-1}).

Spectre 3 : alcool ; ($\bar{\upsilon}$ (OH) = 3350 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (CH) = 3000-2800 cm^{-1})

Exercice 04 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

3) Spectre a : phénol ($\bar{\upsilon}$ (OH) = 3372 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C-O) = 1224 cm^{-1}).
4) Spectre b : dodécane.
5) Spectre c : octylamine ($\bar{\upsilon}$ (N-H) = 3371cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C-N) = 1378 cm^{-1}).
6) Spectre d : acétate de phényl ($\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1765 cm^{-1}).

Exercice 05 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre 1: hex1-yne ($\bar{\upsilon}$ (≡C-H) = 3310 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C≡C) = 2119 cm^{-1}).

Spectre 2 : phénylméthanol ($\bar{\upsilon}$ (OH) = 3330 cm^{-1})

Spectre 3: pentan2-one ($\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1717 cm^{-1})

Exercice 06 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Isomère 1: Cétone: $CH_3-CH_2-C=O-CH_3$ ($\bar{\upsilon}$ (C-H) = 3000 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1718 cm^{-1}), $\bar{\upsilon}$ (C-CO-C) = 1300-1100 cm^{-1}.

Isomère 2 : alcool : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ($\bar{\upsilon}$ (OH) = 3300 cm^{-1}), ($\bar{\upsilon}$ (C-H) = 2900 cm^{-1})

Isomère 3: aldéhyde: $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O$ ($\bar{\upsilon}$ (C-H) = 2900 cm^{-1}); ($\bar{\upsilon}$ (C-H) aldéhyde= 2700 cm^{-1}) ($\bar{\upsilon}$ (C=O) = 1724 cm^{-1})

Isomère 4 : alcène: $CH_3-CH_2-O-CH_2=CH$ ($\bar{\upsilon}$ (≡C-H) = 2950 cm^{-1}, $\bar{\upsilon}$ (C=C) = 1612 cm^{-1}), $\bar{\upsilon}$ (C=C) = 1612 cm^{-1}) $\bar{\upsilon}$, ($\bar{\upsilon}$ (C-O) = 1100 cm^{-1}), $\bar{\upsilon}$ (=C-H) = 1030 cm^{-1}), δ (=C-H) = 962 cm^{-1}).

Chapitre 4 : Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

4.1. Généralités

La *résonance magnétique nucléaire (RMN)* a donné son nom à une méthode exceptionnelle pour résoudre les problèmes de détermination de structure des composés moléculaires organiques et de certains types de matériaux inorganiques. La RMN tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.

Le document de base, fourni par ces appareils, est le *spectre de* RMN. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance. Pour produire ces signaux, on utilise conjointement un second champ environ 10 000 fois plus faible que le précédent, en faisant appel à une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences. Le spectre de RMN résulte de l'absorption par l'échantillon de certaines des fréquences envoyées par cette source électromagnétique. L'interprétation des signaux (position, aspect, intensité), conduit à un ensemble de renseignements sur l'échantillon, d'autant plus facilement interprétables s'il s'agit d'un composé pur.

4.2. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau

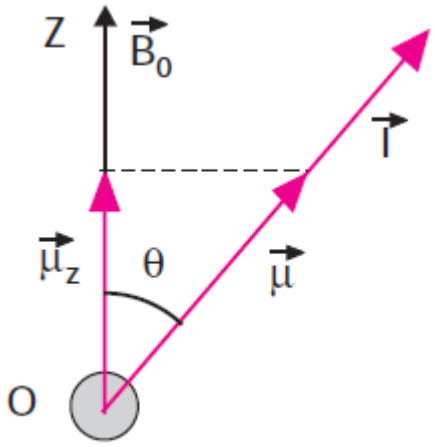
Tout noyau atomique de même que chaque particule subatomique est caractérisé par un certain nombre de grandeurs intrinsèques, dont le spin **I**. Ce paramètre vectoriel introduit en mécanique quantique, sans équivalent classique, permet, entre autres, d'expliquer le comportement des atomes dans les milieux où règne une orientation privilégiée. L'existence d'un champ magnétique crée une telle orientation privilégiée dans l'espace pour tout atome baignant dans ce champ. La norme du spin varie d'un type de noyau à un autre car elle est définie à partir du nombre quantique de spin *I* (2), caractéristique de chaque noyau, dont la valeur peut être nulle ou un multiple positif de1/2.

Un noyau isolé dont le nombre de spin n'est pas nul, se comporte comme un petit aimant de moment magnétique μ tel que :

$$\mu = \gamma \, . \, I \quad (1)$$

Ce *moment magnétique nucléaire* μ est représenté par un vecteur colinéaire à **I**, de même sens ou de sens opposé, suivant le signe de γ qui est appelé *rapport magnétogyrique* (on le désigne aussi par la *constante gyromagnétique*).

Si on soumet un noyau ayant un spin non nul, que l'on imagine comme une sorte d'aiguille aimantée microscopique, à un champ d'induction magnétique $\mathbf{B}_0$ faisant un angle $\boldsymbol{\theta}$ quelconque avec le vecteur spin, il apparaît un couple entre $\mathbf{B}_0$ et $\boldsymbol{\mu}$ qui modifie l'énergie potentielle *E* du noyau.



En appelant μ_z la projection de $\boldsymbol{\mu}$ sur l'axe O_z, dirigé dans le sens de $\mathbf{B}_0$, on aura :

$E = -\ \boldsymbol{\mu}\ .\ \mathbf{B}0$, soit $E = -\ \mu \cos(\boldsymbol{\theta}) \cdot B_0$ ou encore $E = -\mu_z\ .B_0$ (2)

D'après les règles de la mécanique quantique, μ_z pour un noyau, ne peut prendre que $2I + 1$ valeurs. Il en résulte que dans le champ magnétique $\mathbf{B}_0$ l'énergie potentielle *E* ne peut prendre, elle aussi, que $2I + 1$ valeurs.

En combinant la relation 2 avec 1, on aboutit à l'expression générale des $2I + 1$ valeurs permises de l'énergie :

$$E = -\gamma \cdot \mu \cdot B_0$$

Dans le cas où $I = 1/2$, les deux valeurs possibles de *E* (en joules) correspondent à $m = +1/2$ et $m = -1/2$. Elles sont notées suivant l'usage α et β :

$$E_1(\text{ou } E_\alpha) = -\gamma \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{2\pi}} \mathbf{.B_0} \text{ et } E_2(\text{ou } E_\beta) = +\gamma \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{2\pi}} \mathbf{.B_0}$$

4.3. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN

Un nucléide quelconque représenté par ${}^{A}{}_{Z}X$ a un nombre de spin *I* non nul si les nombres Z de protons et A de nucléons ne sont pas tous les deux pairs. ${}^{1}{}_{1}H$, ${}^{13}{}_{6}C$, ${}^{19}{}_{9}F$, ${}^{31}{}_{15}P$ ont, par exemple, un nombre de spin $I = 1/2$ tandis que $I = 1$ pour ${}^{1}{}_{1}H$ (deutérium D) ou ${}^{7}{}_{7}N$. Tous ces noyaux donneront un signal en RMN. En revanche, les noyaux${}^{12}{}_{6}C$, ${}^{4}{}_{2}He$, ${}^{16}{}_{8}O$, ${}^{28}{}_{14}Si$, ${}^{32}{}_{16}S$ auront un nombre de spin nul et ne pourront pas être étudiés par RMN. Dans l'ensemble, plus de la moitié des nucléides stables connus (au moins un isotope par élément) conduisent à un

signal de RMN, mais la sensibilité varie énormément suivant les noyaux. Ainsi le proton, nom commun du noyau 1H, ou bien le 19F, sont plus faciles à détecter que le 13C, beaucoup moins sensible que le proton et qui ne représente que 1 % de l'élément carbone.

4.4. Théorie de Bloch pour un noyau dont I=1/2.

Considérons un ensemble de noyaux identiques dont le nombre de spin est $I = 1/2$.

En l'absence de champ extérieur, les orientations des vecteurs spins individuels ont un caractère aléatoire et varient constamment. D'un point de vue énergétique, ces noyaux forment une seule population, à l'état dit *dégénérer*. Lorsqu'on place ces noyaux dans le puissant champ d'induction magnétique $\mathbf{B}_0$ extérieur (orientation Oz) une interaction naît entre chaque petit vecteur magnétique nucléaire et ce champ.

Il apparaît donc deux groupes de noyaux dont les énergies correspondent à E_1 ou E_2, définies précédemment selon le sens de la projection de leur vecteur spin sur l'axe Oz, (figure. 4.1).

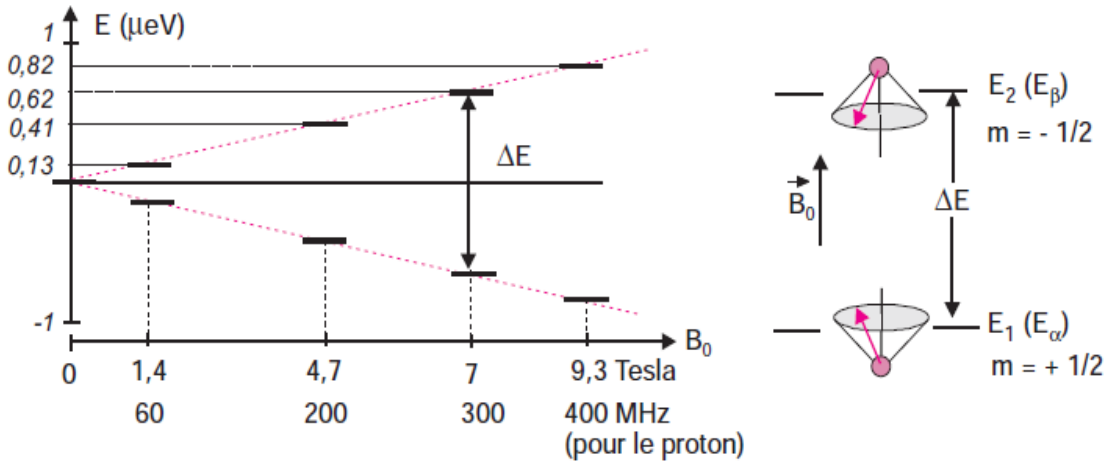


Figure 4.1. Représentation de l'éclatement entre les niveaux énergétiques d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ placé dans un champ magnétique. Les quatre valeurs choisies du champ B_0 correspondent, pour le proton, à des appareils commerciaux dits à 60, 200, 300 et 400 MHz. (B_0 représente la densité de flux magnétique exprimée en tesla : 1T équivaut à 10 000 gauss). (source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac).

La différence ΔE, entre les deux états, est de :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \frac{h}{2\pi} . \mathbf{B_0} \quad (3)$$; ΔE est proportionnel au champ B_0

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

Le niveau α de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le niveau β d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.

Le niveau α est plus peuplé que le niveau β. Pour observer un signal, il faut peupler le niveau β. Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance.

Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

La relation (3) conduit alors à la relation fondamentale de résonance :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (4)$$

Cette expression très importante et générale, est appelée **relation de Larmor**. Elle relie le champ magnétique dans lequel baignent les noyaux considérés et la fréquence de la radiation électromagnétique qui provoque la condition de résonance.

4.5. Le principe de l'obtention du spectre par R.M.N

Les appareils de RMN permettent d'imposer un champ magnétique très intense. On utilise couramment les appareils de 300 à 600 MHz pour l'analyse chimique (figure 4.2). L'obtention de champs magnétiques aussi intenses est actuellement obtenue grâce à l'utilisation de solénoïdes constitués de matériaux supraconducteurs maintenus à la température de l'Hélium liquide soit - 269 °C (4 K).Une excitation électromagnétique, autour de la fréquence ν_0 est générée au sein de l'appareil. Son étendue en fréquence est suffisamment large pour pouvoir exciter l'ensemble des noyaux de l'espèce chimique que l'on veut étudier. Après excitation, les noyaux reviennent à leur état initial suivant un temps de relaxation qui leur est propre. L'énergie libérée lors de ce retour génère un petit courant, dans un circuit secondaire. C'est le signal que l'on détecte. Le signal d'intensité I en fonction du temps est analysé par transformation de Fourrier et traduit en un spectre de fréquence.

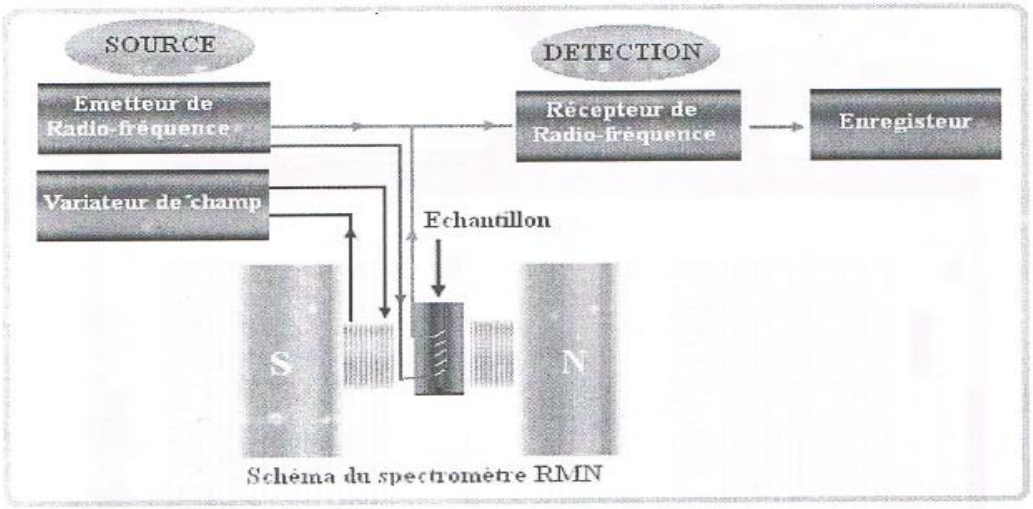


Figure 4.2. Schéma d'un spectromètre RMN

4.6. La R.M.N. de l'hydrogène (RMN ^{1}H)

4.6.1. Le déplacement chimique

Quand une molécule est placée dans un champ magnétique B_0, les électrons internes vont faire écran pour protéger le noyau du champ extérieur qui lui est appliqué, le champ local sera :

Beffectif= B_0 (1-σ) = B_0 + B_1

La condition de résonance est $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_{local}$

Σ est la constante d'écran, elle peut être positive ou négative suivant que le champ induit se trouve à l'opposé ou dans le même sens que le champ appliqué.

Le déplacement chimique est défini comme étant le rapport de l'écran électrique nucléaire par le champ appliqué, le champ est seulement en fonction du noyau et son environnement.

$\delta = \frac{B_{référence} - B_{échantillon}}{B_{référence}} 10^6$ ppm

Le signal

La référence utilisée en RMN est le TMS : tétraméthyle silane $Si(CH_3)_4$.

Cet étalon interne est ajouté aux échantillons afin de pouvoir repérer les autres pics.

Comme le déplacement chimique est proportionnel au champ magnétique imposé, il est mesuré en fonction du TMS par construction de la ppm (partie par million). Il s'agit de l'écart relatif entre la fréquence considérée et une fréquence de référence :

$\delta = \frac{\nu_{échantillon} - \nu TMS}{\nu appareil} 10^6$ ppm

Le TMS a plusieurs avantages :

· Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.

· Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.

· Inerte et volatil.

Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure: $\delta_{TMS} = 0$ ppm

4.6.2. Noyaux blindés et déblindés

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

1- S'opposer au champ extérieur : le noyau est blindé, le champ extérieur doit être plus fort pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers la droite du spectre.

2- S'additionner au champ extérieur : le noyau est déblindé, il résonne vers les champs faibles (figure.4.3).

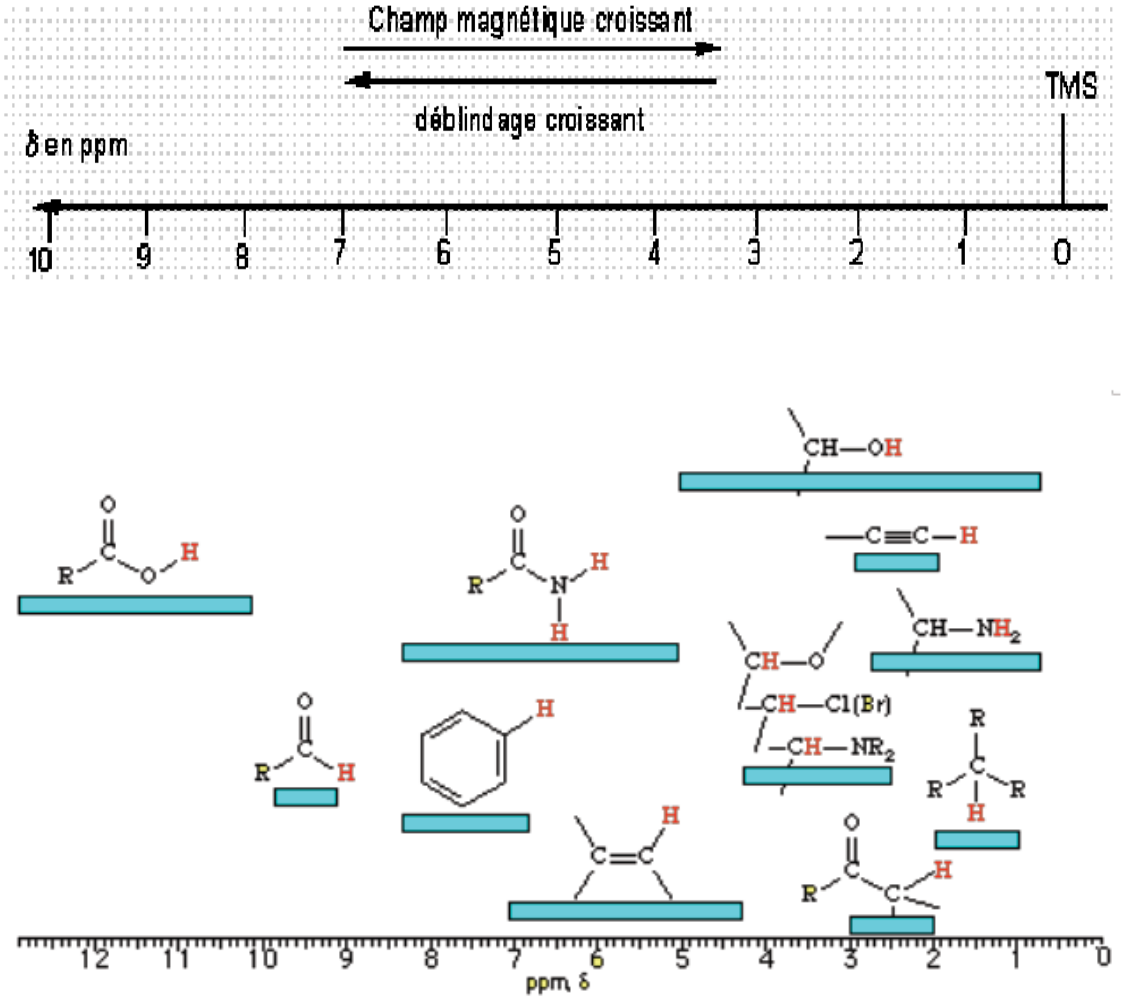


Figure.4.3 : Déplacement chimique typique de RMN ^{1}H.

Facteurs influençant δ

- *Effets électroniques* :

Un effet électronique attracteur déblinde les protons, le signal se déplace vers les grands δ.

Un effet électronique donneur blinde les protons, le signal se déplace vers les faibles δ.

Exemple : R-CH2-R δ (1,2 - 1,4 ppm) R : groupement alkyl donneur.

R-CH2-X δ (3,1 - 3,7 ppm) X : halogène attracteur.

- *Liaison hydrogène*

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

4.6.3. Structure hyperfine

Les spectres de RMN comportent généralement plus de signaux qu'il y a de noyaux ayant des déplacements chimiques différents. Cela est dû à ce que le champ magnétique externe dans

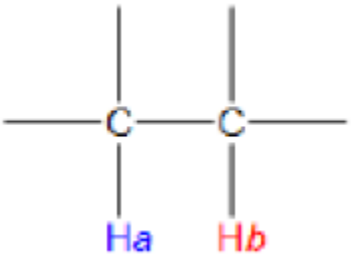
lequel baigne tous les atomes du composé étudié provoque une orientation de tous les spins de ses noyaux et que l'orientation prise par un noyau se répercute, d'un point de vue énergétique, aux noyaux voisins par l'intermédiaire des électrons de liaison de cet atome.

Ce *couplage* entre les noyaux s'atténue très vite avec la distance. Les couplages *homonucléaires* (entre noyaux de même type), ou *hétéronucléaires* (entre noyaux de types différents) se traduisent par de faibles déplacements des signaux. Cette structure hyperfine du spectre apporte des renseignements complémentaires sur le composé examiné. Le couplage homonucléaire entre protons est très fréquent, la présence de 13C, 31P et 19F conduisant aussi à des couplages hétéronucléaires avec les protons.

4.6.4. Couplage spin-spin.

Lorsqu'un noyau de ^1H possède des noyaux ^1H dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les ^1H voisins.

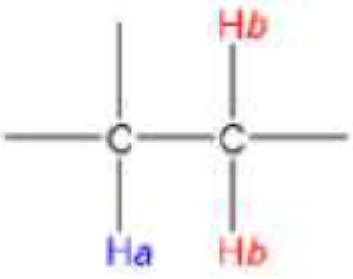
· Considérons le cas où ^1H_a a un voisin non équivalent ^1H_b :



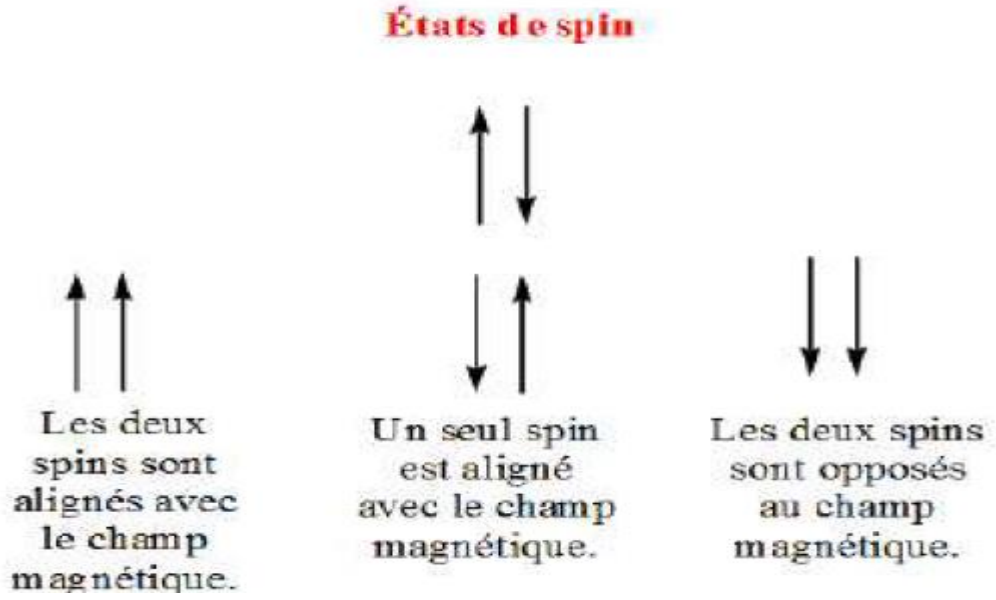
Le proton ^1H_a est affecté par le champ magnétique local induit par ^1H_b du à ses deux orientations.

Le proton ^1H_a subit le champ magnétique $B_0 \pm B_1$: son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.

Considérons le cas où ^1H_a a deux voisins équivalents ^1H_b :

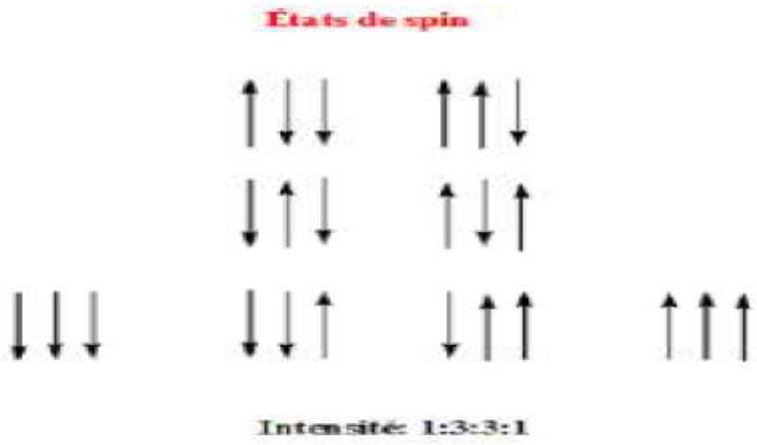


Les deux noyaux H_b peuvent présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de ^{1}Ha sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

Considérons le cas où ^{1}Ha a trois voisins équivalents ^{1}Hb :
Dans ce cas les deux noyaux Hb peuvent avoir les orientations suivantes :



Le signal de Ha sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un quadruplet.

L'amplitude du couplage, ou le nombre de hertz par lequel le signal est scindé est appelé constante de couplage, symbolisée J. Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace. Ainsi le couplage de deux hydrogènes en *cis* sera différent de celui de deux hydrogènes en *trans* par exemple.

4.6.5. Protons équivalents

Les protons chimiquement équivalents possèdent le même environnement électronique et qui présentent le même signal au même déplacement chimique.

Example :

CH_3-CH_3 1 seul signal

CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_3 2 signaux

CH_3-CH_2-CH_2-Cl 3 signaux

4.6.6. Intégration

L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause. En mesurant la surface sous un pic et en le comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic (figure 4.4).

Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique qui trace une courbe d'intégration au-dessus de chaque pic. Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont proportionnelles aux surfaces sous les pics.

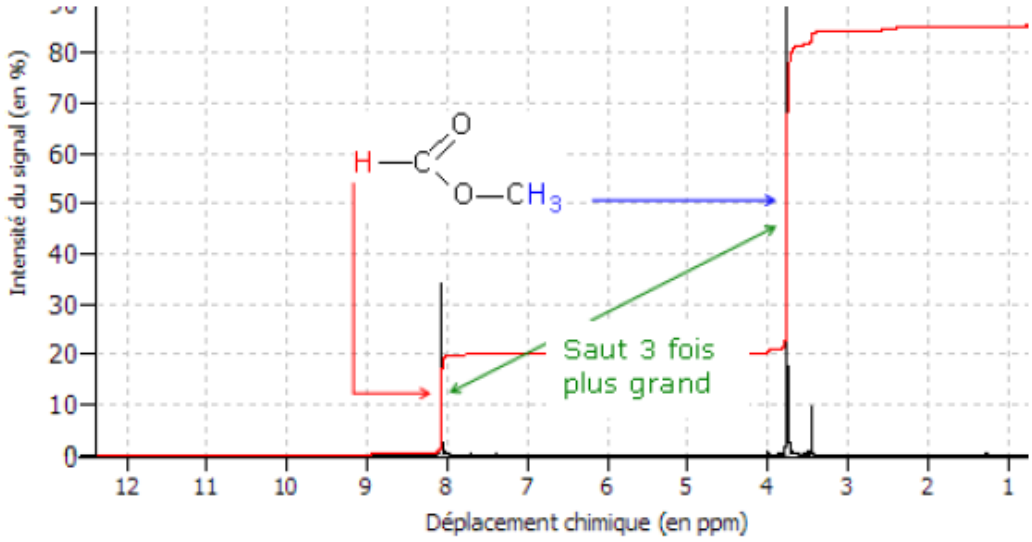


Figure 4.4. Spectre RMN du formiate de méthyle.

Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

Nombre d'hydrogène = $\frac{(Valeur\ de\ l'intégrationdu\ pic)\times(\sum(des\ hydrogènes)}{\sum des\ intégartions}$

Associé à un pic

Exemple : p-xylène.

Pic (a) :

Nombre de H= 42×10/71= 6H

Pic (b) :

Nombre de H=29×10/71= 4H

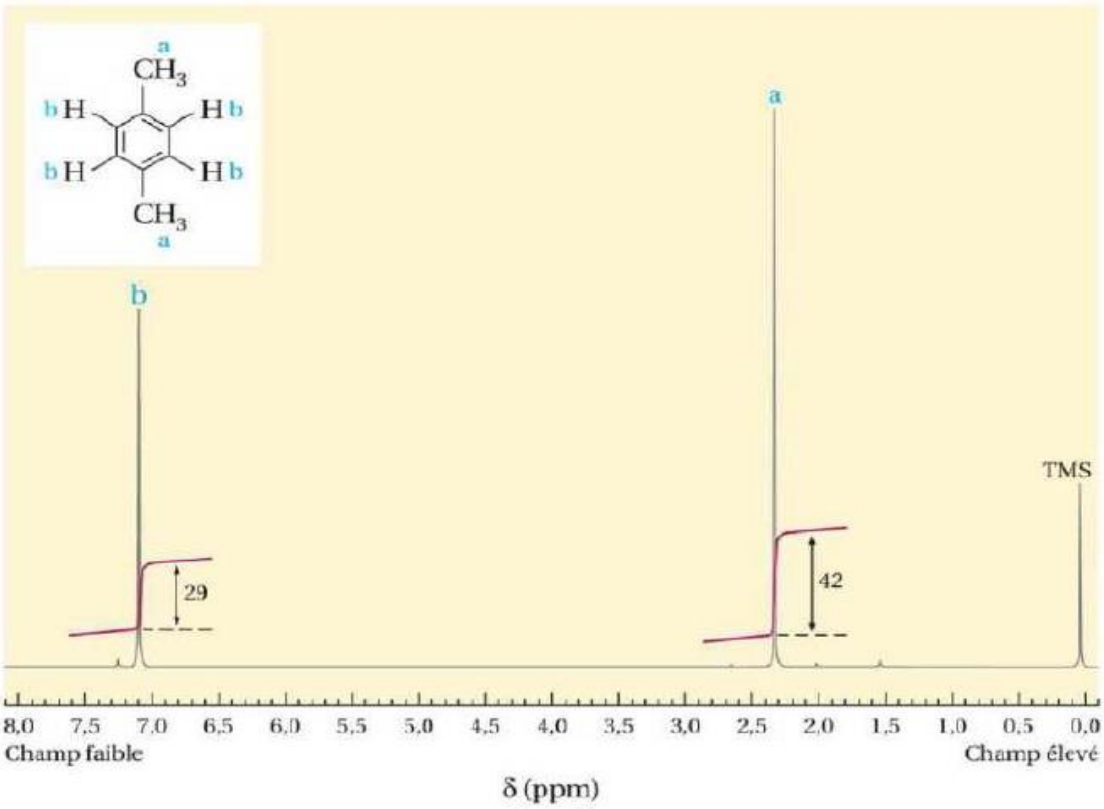


Figure 4.4. Spectre RMN du p-xylène.

4.6.7. Règle de multiplicité des signaux

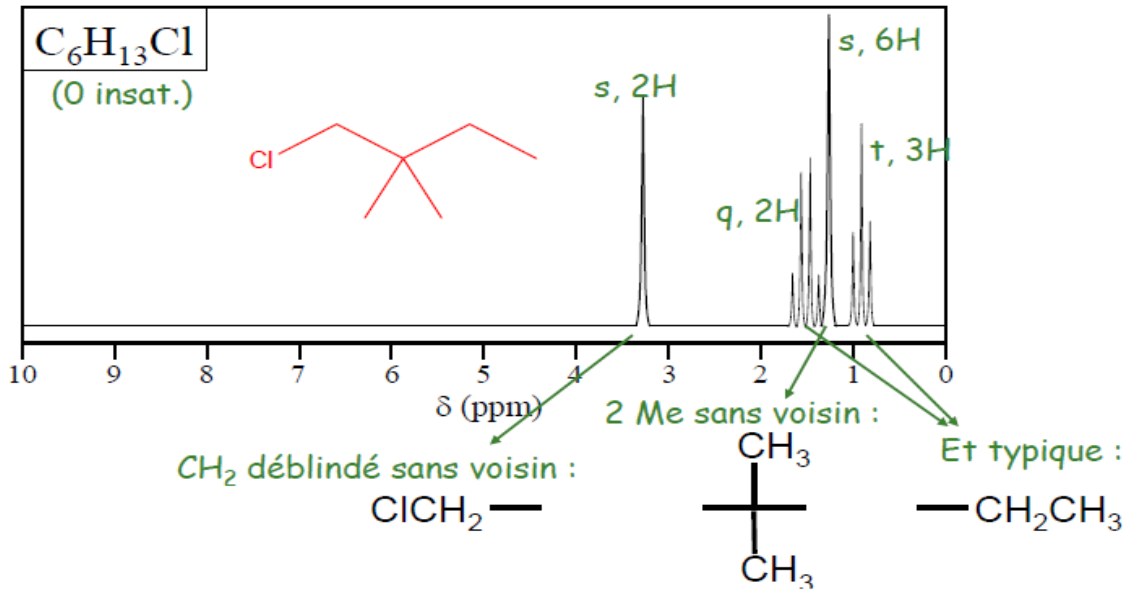
Lorsqu'un noyau ^{1}H possède n^{1}H voisins, son signal sera scindé en n+1 pics (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Triangle de pascal.

Nombre de H voisins, *N*	Nombre de pics, *N* + 1	Nom du multiplet (abrév)	Rapports d'aire des pics
0	1	Singulet (s)	1
1	2	doublet (d)	1:1
2	3	triplet (t)	1:2:1
3	4	quadruplet (q)	1:3:3:1
4	5	quintuplet (quin)	1:4:6:4:1

5	6	sextuplet (sex)	1:5:10:10:5:1
6	7	septuplet (sept)	1:6:15:20:15:6:1

Exemple : Analyse d'un spectre RMN



4.7. Spectrométrie RMN du carbone (RMN ^{13}C)

La RMN du ^{13}C est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Il permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène.

A. Théorie

Le noyau ^{12}C est magnétiquement inactif (I = 0), mais le noyau ^{13}C avec I=1/2 est actif. Toutefois, comme l'abondance naturelle de 13C n'est que de 1,1% sa sensibilité en RMN est très faible. L'enregistrement des spectres nécessite des quantités de matière importantes et des temps d'acquisition assez longs. L'avantage de la faible abondance de ^{13}C est l'absence de couplage C-C. En effet, la probabilité pour que deux isotopes 13C se situent l'un près de l'autre est très faible.

Par contre, l'abondance de ^{1}H (99,98%) fait qu'il y a couplage des ^{1}H avec les ^{13}C, les spectres ^{13}C présentent ainsi des multiplets qui se chevauchent très difficile à interpréter (voir exemple du cholestérol, figure.4.5). Pour contourner ce problème, des techniques de découplage sont mises au point.

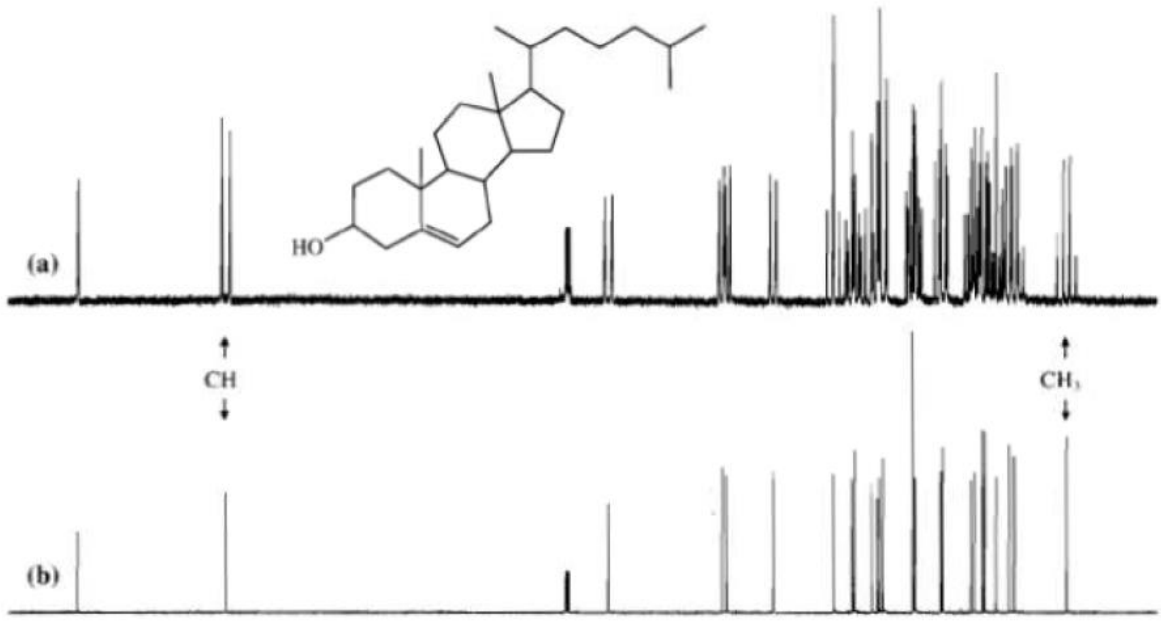


Figure 4.5 : (a) Spectre ^{13}C couplé proton du cholestérol, (b) Spectre ^{13}C découplé proton du cholestérol dans $CDCl_3$ à 150,9 MHz.

L'irradiation des protons sur une large gamme de fréquence élimine ces couplages, ce qui permet d'obtenir un spectre ^{13}C composé uniquement des singulets (voir spectre du cholesterol découplé).

L'échelle des déplacements chimique est bien plus importante que celle du proton 1H, elle s'étend sur environ 200 ppm (figure.4.6).

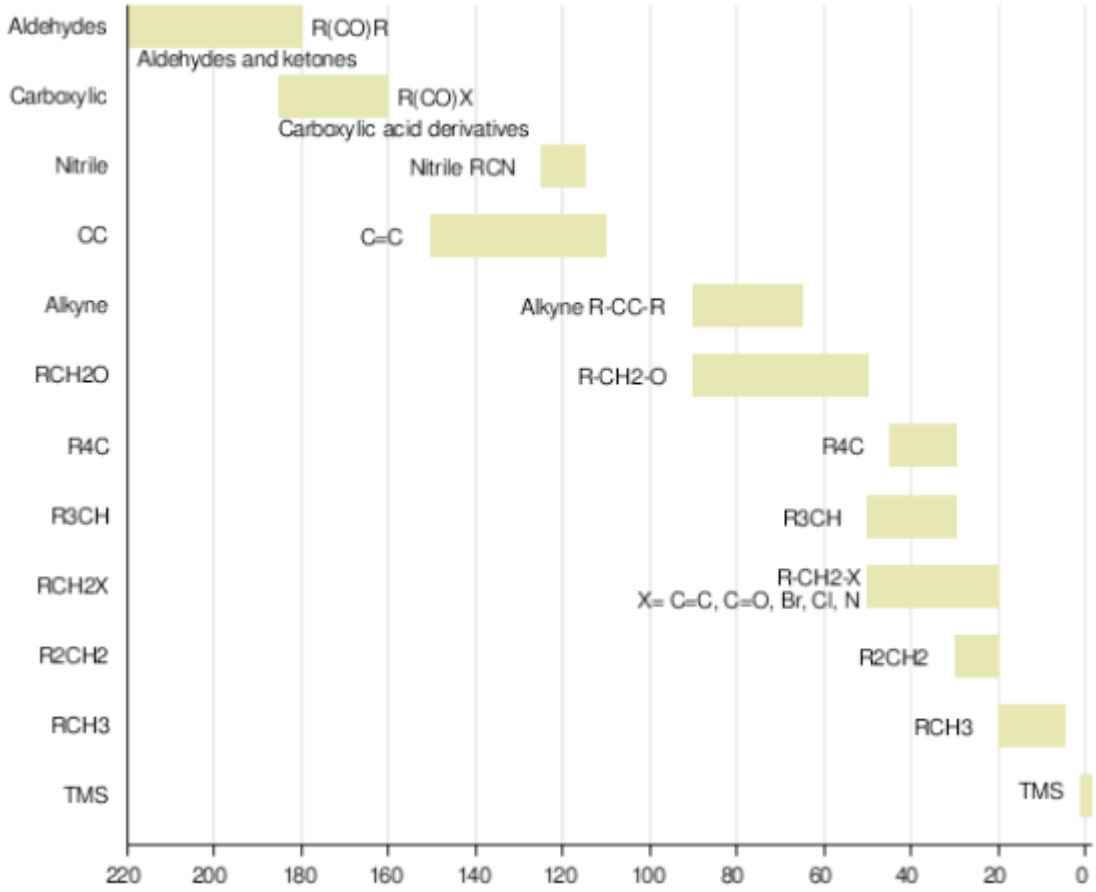


Figure.4.6 : Déplacements chimiques typiques du RMN ^{13}C.

B. Interprétation d'un spectre ^{13}C simple :

On considère le spectre du diéthyphtalate $C_{12}H_{14}O_4$ (figure 4.7).

La molécule est symétrique, le spectre ^{13}C découplé consiste en 6 pics. En se basant sur les tables des déplacements chimiques, on peut facilement attribuer les pics comme indiqué sur le spectre.

Le spectre (b) couplé confirme cette attribution, il indique les couplages en ^{1}J.

Le pic du CH_3 est quadruplet (n+1 = 4, n = 3H)

Le pic du CH_2 est triplet (n+1 = 3, n = 2H)

Le C=O est singulet (pas de H)

Les C_2 et C_3 sont doublets (1H).

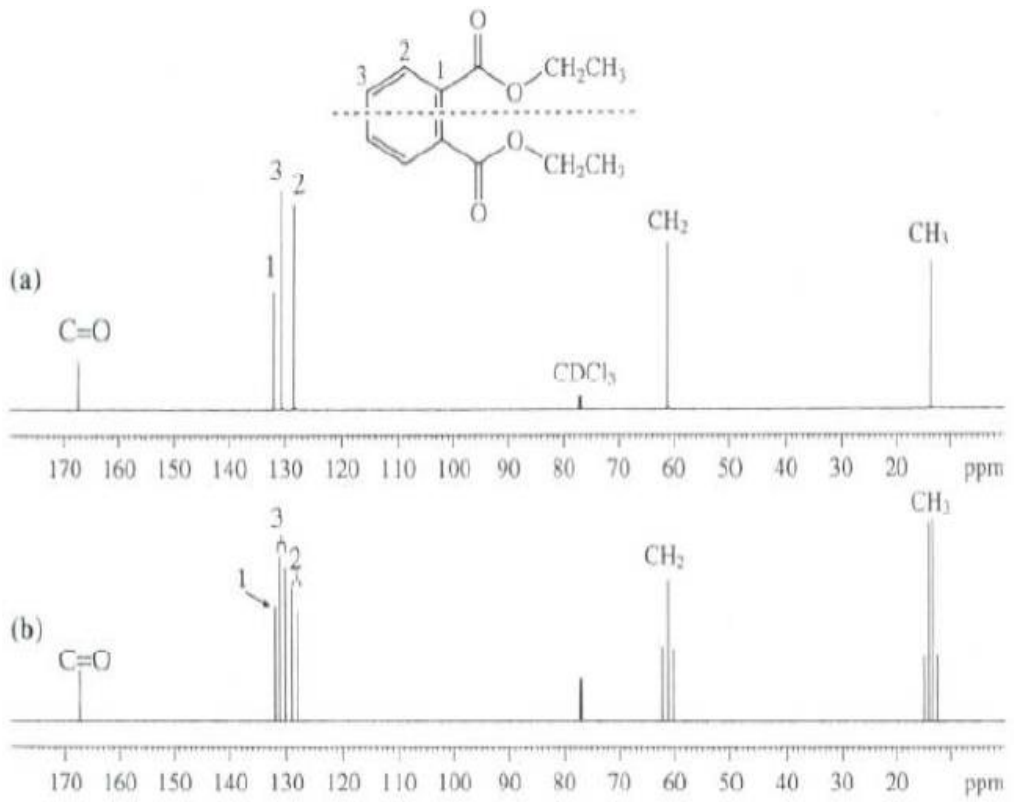
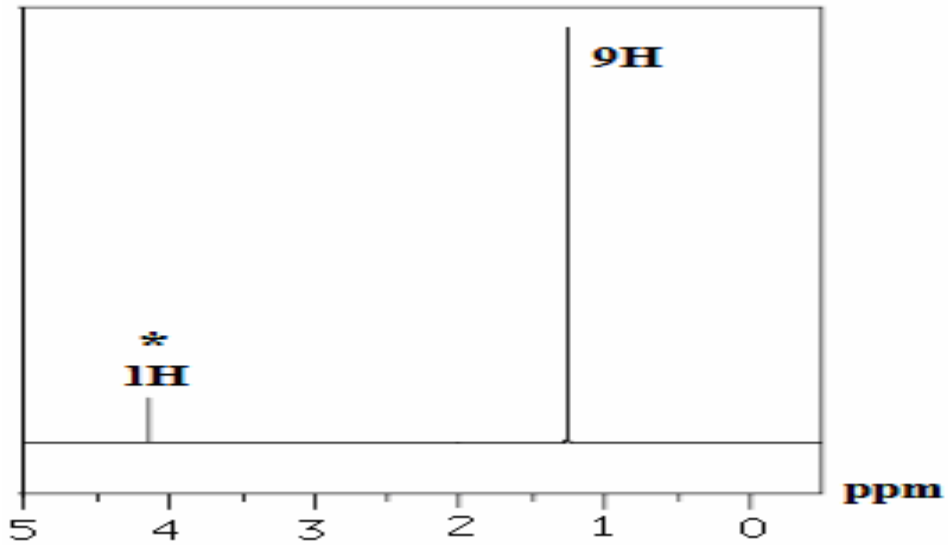


Figure 4.7 : (a) Diéthylphtalate, spectre ^{13}C découplé à 150,9 MHz dans $CDCl_3$, (b) spectre ^{13}C couplé.

4.8. Série d'exercices

Exercice 01 :

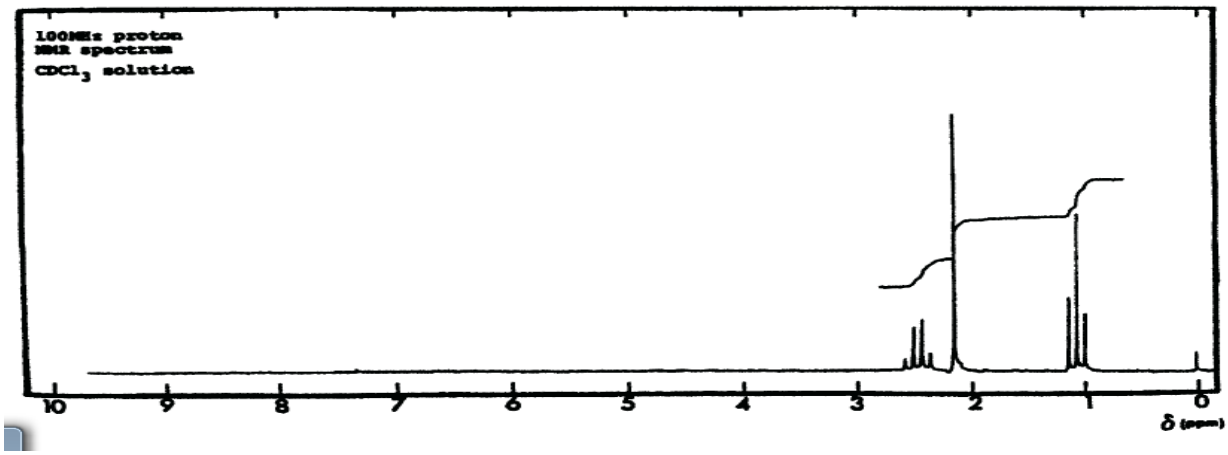
L'étude spectroscopique d'un composé **A** de formule brute $C_4H_{10}O$ donne :



Déterminer la structure du composé étudié sachant qu'il possède en infrarouge une bande large à 3400 cm^{-1}.

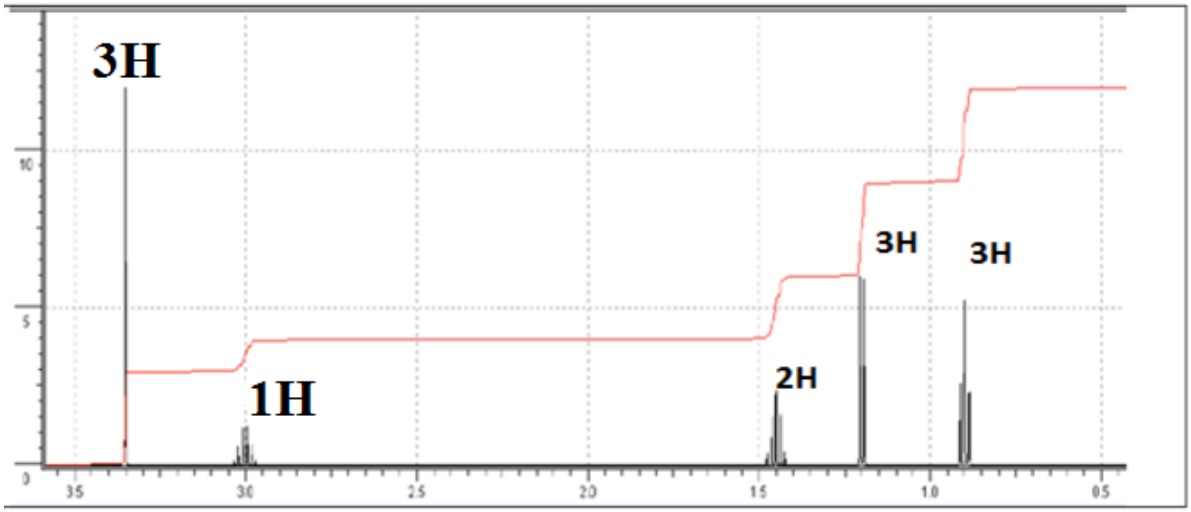
Exercice 02 :

Donner la structure de la molécule correspondant au spectre de RMN du proton de la molécule ci-dessous, sachant en outre qu'elle possède en infrarouge une bande intense à 1 720 cm^{-1} et que sa formule brute est C_4H_8O. (3H , Singulet ; 2H, Quadruplet ; 3H, triplet).



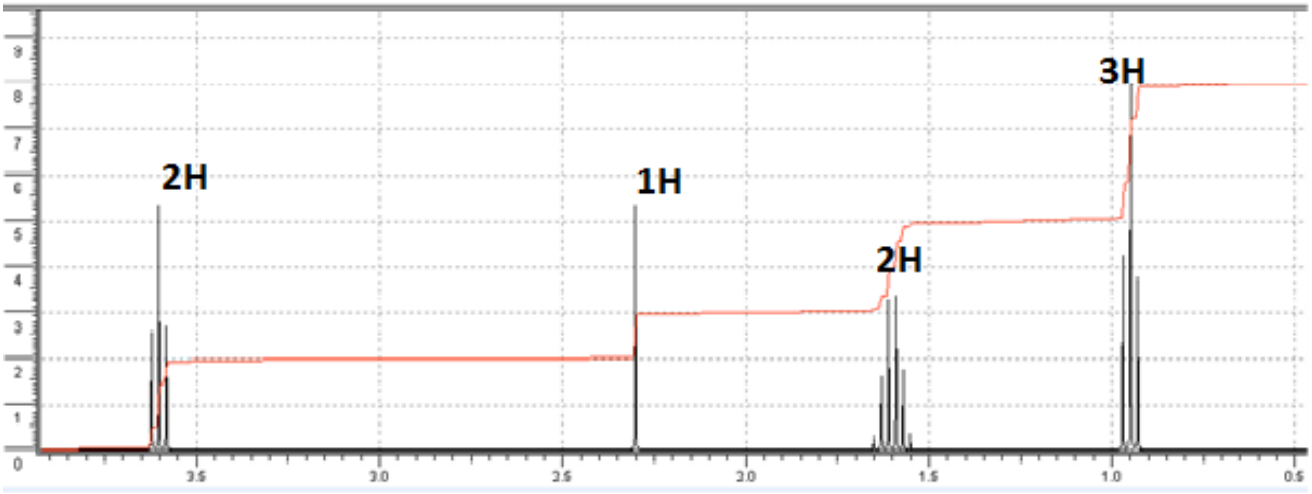
Exercice 03 :

Donner la structure de la molécule $C_5H_{12}O$ correspondant au spectre de RMN du proton de la molécule ci-dessous, sachant que le spectre présente un singulet à 3,35 ppm, sextuplet à 3 ppm, quintuplet à 1,45 ppm, un doublet à 1,20 ppm et un triplet à 0,90 ppm.



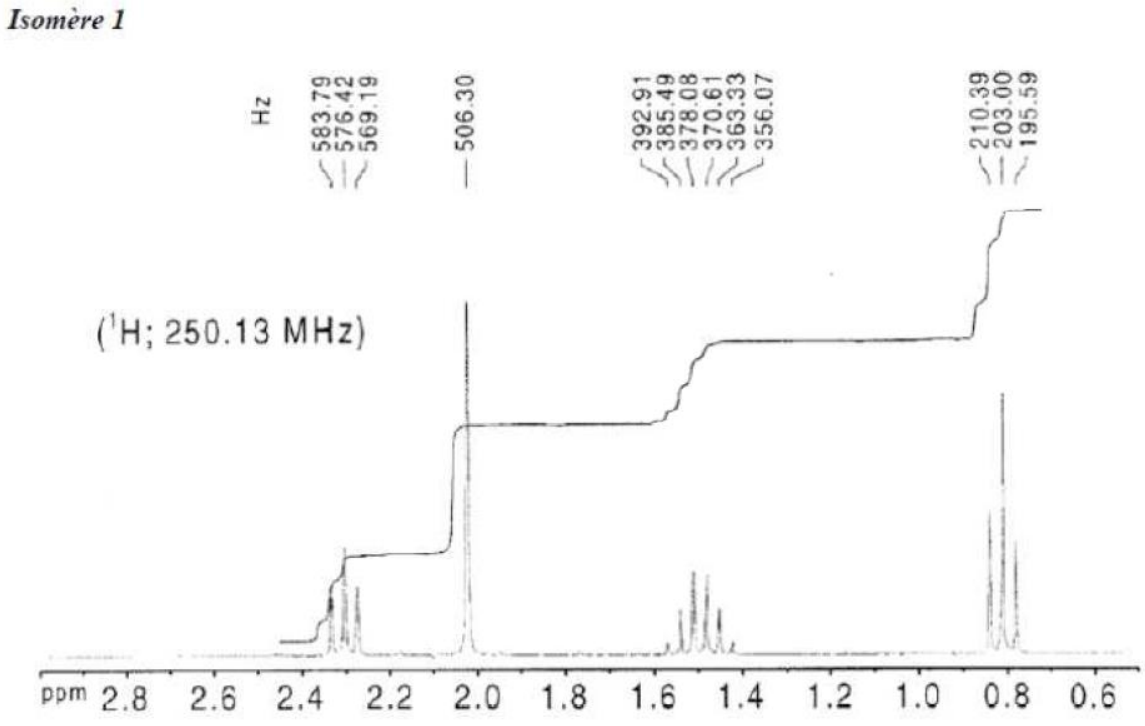
Exercice 04 :

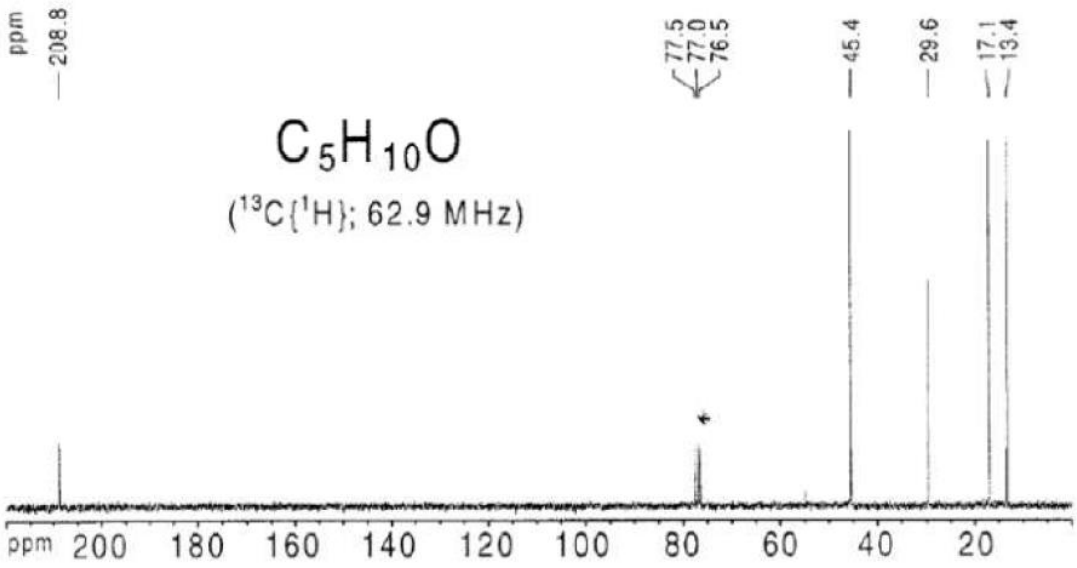
Donner la structure de la molécule C_3H_8O correspondant au spectre de RMN du proton de la molécule ci-dessous, sachant que le spectre présente un triplet à 0,95 ppm, sextuplet à 1,60 ppm, triplet à 3,60 ppm et un singulet à 2,30 ppm.



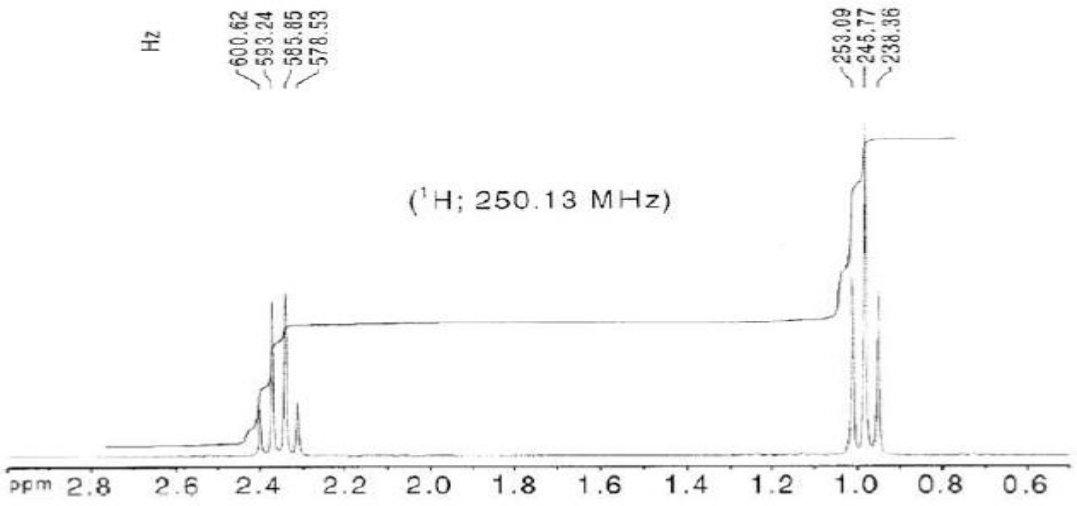
Exercice 05 :

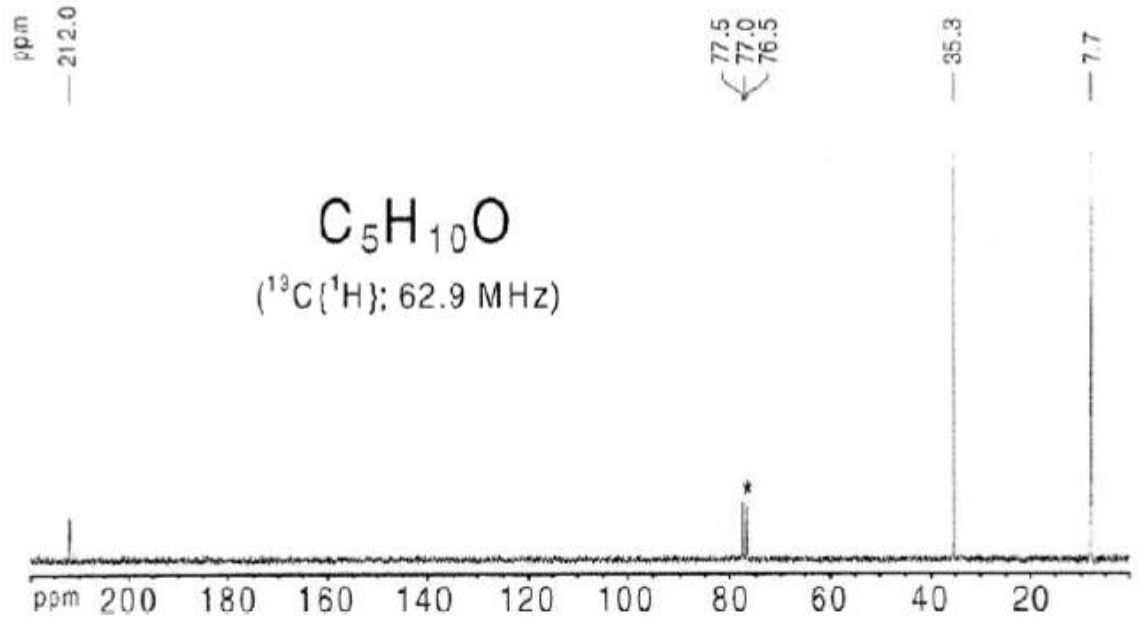
Déterminer les formules développées des deux isomères du $C_5H_{10}O$ dont les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont représentés ci-dessous et sachant que cette molécule possède une bande caractéristique IR vers 1700 cm^{-1} :




ppm
208.8
77.5
77.0
76.5
45.4
29.6
17.1
13.4
C5H10O
(13C{1H}; 62.9 MHz)
ppm 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20

Isomère 2


Hz
600.62
593.24
585.85
578.53
253.09
245.77
238.36
(1H; 250.13 MHz)
ppm 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.6



Exercice 06 :

Donner la structure des molécules suivantes à partir des intensités de signal donné:

$C_5H_{10}O$: triplet et quadruplet

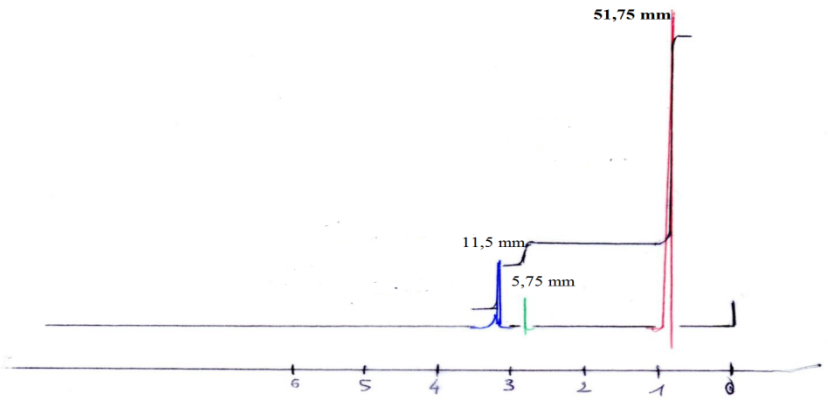
C_2H_4ICl : deux triplets

C_3H_9N : un singulet

$C_4H_{11}N$: un singulet, un triplet et un quadruplet

Exercice 07:

L'étude spectroscopique d'un composé **A** de formule brute $C_5H_{12}O$ donne le spectre ci-dessous avec son courbe d'intégration :



1- Calculer le degré d'insaturation.
2- On utilise la courbe d'intégration, déterminer le nombre d'hydrogène de chaque pic.

3- Déterminer la structure du composé étudié.

4.9. Solutions

Exercice 01 :

Le composé **A** de formule brute $C_4H_{10}O$:

1-Calcule le degré d'insaturation :

$$DI= \frac{2\times4+2-10}{2} = 0$$

1- Analyse de spectre :

∃ une bande large à 3400 cm^{-1} => La bande OH

On a : 9H→ singulet → $(CH_3)_3$-C
1H→ singulet→ OH

Donc, la structure est : $(CH_3)_3$-C-OH

Exercice 02 :

C_4H_8O

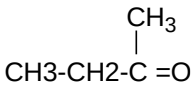
$$DI= \frac{2\times4+2-8}{2} = 1$$

∃ une bande large à 1740 cm^{-1} => La bande C=O

3H → Singulet → CH3-C=O

2H→ Quadruplet → CH_2-CH_3

3H→triplet→CH_3-CH_2

Donc, la structure est : 

Exercice 03 :

$C_5H_{12}O$

$$DI= \frac{2\times5+2-12}{2} = 0$$

3H→ un singulet à 3,35 ppm → O-CH_3

1H→sextuplet à 3 ppm→ CH-

2H→quintuplet à 1,45 ppm → CH_3-CH_2-CH

3H→ un doublet à 1,20 ppm → CH_3-CH

3H→un triplet à 0,90 ppm→ CH_3-CH_2

Donc, la structure est :

CH_3-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_3

Exercice 04 :

C_3H_8O

DI= $\frac{2\times3+2-8}{2} = 0$

3H→un triplet à 0,95 ppm
2H →sextuplet à 1,60 ppm

2H→ triplet à 3,60 ppm

1H→ un singulet à 2,30 ppm.

La structure est :

CH_3-CH_2-CH_2-OH

Exercice 05 :

On a le compose suivant: $C_5H_{10}O$

1- Calcule de degré d'insaturation de cette molécule :

DI= 2×5+2-10/2=1 ***(0,5 pts)***

Il existe une bande vers 1720 cm-1 : c'est C=O ***(0,5 pts)***

L'isomère 1:

RMN ^{1}H: CH_3: Triplet=> CH_3-CH_2; CH_2: sextuplet=> CH_3-CH_2-CH_2; CH_3: singulet=> CH_3-C=O; CH_2: Triplet => CH_3-CH_2

RMN ^{13}C: on a 5 signal de carbone, donc une chaine carbonée

Donc la structure est : CH_3-CH_2-CH_2-C=O-CH_3 (pentan-2-one) ***(03 pts)***

L'isomère 2:

RMN ^{1}H: CH_3: Triplet=> CH_3-CH_2; CH_2: quadruplet -> CH_3-CH_2

RMN ^{13}C: on a 3 signal de carbone, donc une chaine carbonée avec une symétrie.

Donc la structure est : CH_3-CH_2-C=O-CH_2 -CH_3 (pentan-3-one). ***(03 pts)***

Exercice 06 :

$C_5H_{10}O$: CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3

C_2H_4ICl : I-CH_2-CH_2-Cl

C_3H_9N : $(CH3)_3$-N

$C_4H_{11}N$: CH_3-CH_2-N$(CH_3)_2$

Exercice 07 :

Le composé **A** de formule brute $C_5H_{12}O$

1. Di= 0

2. Le nombre d'hydrogène de chaque pic :

Pic à 11,5 : N_H= 11,5×12/69 = 2
Pic à 5,75 : N_H= 5,75×12/69 = 1
Pic à 51,75 : N_H= 51,75×12/69 = 9

3. la structure du composé étudié :

$(CH_3)_3C$-CH_2-OH

Chapitre 5 : Spectrométrie

I. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique qui permet à la fois l'obtention de la masse molaire d'un composé et l'identification des produits inconnus, soit par comparaison du spectre du composé inconnu à ceux de la littérature soit de faire appel aux mécanismes de fragmentation des ions.

5.1. Structure d'un spectromètre

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur *rapport masse /charge*, donc éventuellement leur nature (figure.5.1).

Le concept de la méthode apparaît dans la succession d'étapes auxquelles l'échantillon est soumis :

➢ *Ionisation :* l'échantillon porté sous forme de gaz ou de vapeur est ionisé dans la *source* de l'appareil. De nombreux procédés sont utilisables pour cette première étape. À ce stade, tout composé formé de molécules conduit à un mélange statistique d'ions de fragmentation.

➢ *Accélération :* aussitôt formés, les ions sont extraits de cette partie de l'appareil, *focalisés* et *accélérés* par des lentilles électroniques, pour accroître leur énergie cinétique.

➢ *Séparation :* les ions sont alors « filtrés » suivant leur rapport masse/charge par l'*analyseur*, certains appareils combinant plusieurs types d'analyseurs en série.

➢ *Détection :* après séparation, les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un *détecteur* dont le signal est proportionnel aux charges des ions reçus.

➢ *Affichage du spectre de masse* issu du traitement du signal envoyé par le détecteur.

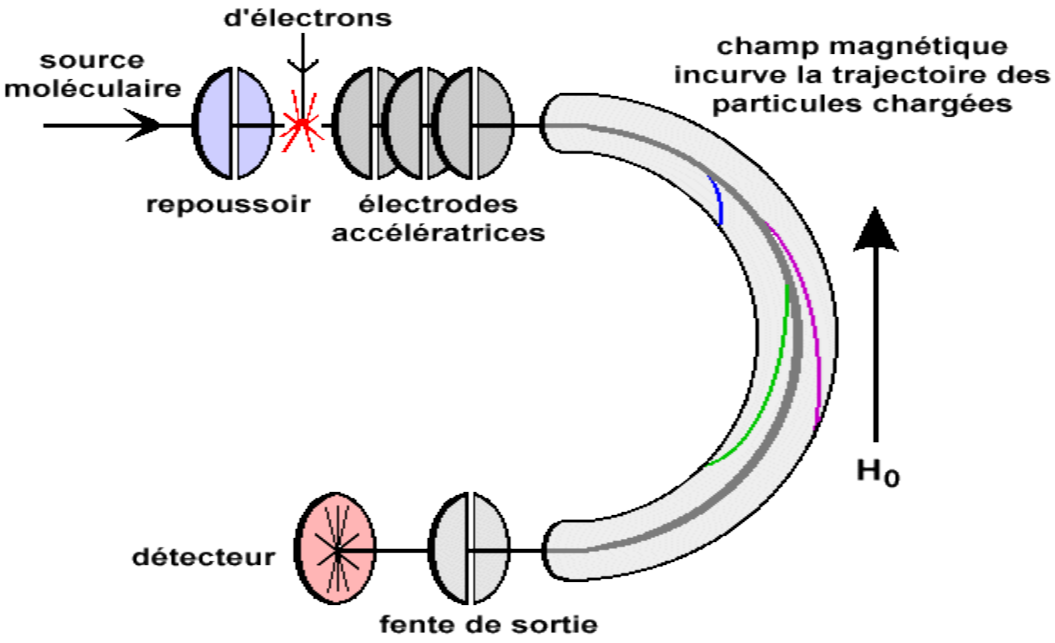


Figure 5.1. Schéma d'un spectromètre de masse.

Remarque :

Il existe actuellement de très nombreux modèles de spectromètres de masse, et l'instrumentation ne cesse de se développer.

En général, chaque instrument comporte une technique d'ionisation et une technique de séparation.

5.2. Utilisation

La spectrométrie de masse est devenue progressivement un moyen d'investigation irremplaçable des composés structurés que l'on rencontre aussi bien en chimie organique qu'en biochimie (notamment en protéomique). Elle s'applique également à l'analyse de la composition élémentaire des milieux inorganiques (technique ICP /SM). Elle permet aussi l'étude des échantillons comportant des mélanges moléculaires, à condition de séparer les composés en amont du spectromètre de masse avec un chromatographe par exemple. Les couplages *en ligne* CPG /SM ou CLHP /SM font partie des meilleures méthodes d'analyse des mélanges (infimes quantités d'échantillons complexes).

5.3. La source d'ionisation

Les ionisations EI et CI, qui nécessitent un certain niveau de vide, sont préférentiellement utilisées en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (la CI fonctionnant à partir d'une source EI). En revanche, les deux sources à pression atmosphérique (electrospray et APCI) dites à « ionisation douce », sont principalement utilisées en couplage avec la chromatographie en phase liquide.

a) Ionisation par impact électronique IE

Les molécules de l'échantillon en phase vapeur sont bombardées par des électrons très énergétiques (70 ev), ils éjectent un électron d'une molécule de l'échantillon en produisant un radical cation (ion moléculaire) :

$$M + \bar{e} \rightarrow M^{+\cdot} + 2\,\bar{e}$$

L'énergie d'ionisation des composés organiques étant en général < 15 ev, l'excédent d'énergie reçue par la molécule (50 – 15) ev est dissipé par rupture de liaisons covalentes (E = 3 à 10 ev) : c'est la fragmentation.

L'étude des différents fragments obtenus nous permet l'élucidation de la structure du composé étudié. Cette technique reste la plus utilisée, son seul inconvénient est que l'impact électronique est si puissant qu'il provoque une fragmentation si importante qu'il est parfois impossible d'observer le pic moléculaire, dans ce cas, on a recours à une technique d'ionisation plus douce.

b) Ionisation chimique CI

C'est une technique plus douce que l'IE. Un gaz réactif (méthane, isobutane, ammoniac) est introduit dans la source et il est ionisé.

Les molécules de l'échantillon entrent en collision avec les molécules ionisées du gaz (CH_4^+, $C_4H_9^+$….), cela conduit à une ionisation secondaire par transfert de proton en produisant un ion $[M^{+1}]^+$:

$$M + H^+ \rightarrow [M+1]^+$$

Ou par addition électrophile en produisant : [M+15]+, [M+24]+, [M+43]+, [M+18]+.. ..

L'excédent d'énergie est en général < 5 ev, trop faible pour produire la fragmentation. Ceci implique une forte abondance d'ions moléculaires qui sont ainsi facilement détectés.

Par contre, on a moins d'informations structurales à cause de l'absence ou de la très faible fragmentation.

Exemple 01: Comparer le spectre IE et IC de la 3,4-diméthoxyacétophénone.

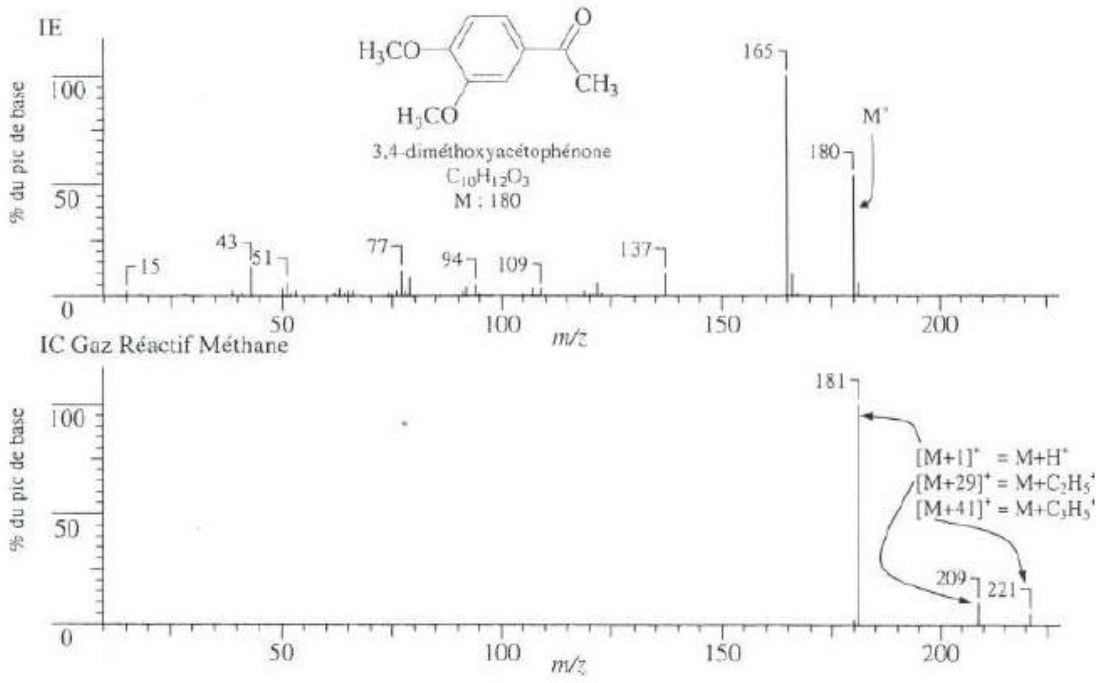


Figure 5.2 : Spectre IE et IC de la 3,4-diméthoxyacétophénone.
(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

Sur le spectre IE, on retrouve le pic moléculaire à m/z 180 et plusieurs pics de fragments entre 15-167, le pic de base est à m/z 165.

Sur le spectre IC (gaz réactif : CH_4), le pic de base est l'ion quasi-moléculaire $[M+1]^+$ à m/z 181. D'autres pics de faible intensité :

[M+29] ou $M+C_2H_5^+$ à m/z 209

[M+41] ou $M+C_3H_7^+$ à m/z 221

Le CH_4 est ionisé pour former CH_4^+ ou CH_3^+ qui réagissent avec CH4 en excès :

$CH_3^+ + CH4 \rightarrow C_2H_5+ + H_2$

$C_2H_5^+ + CH_4 \rightarrow C_3H_5^+ + 2H_2$

La spectrométrie de masse par IC est intéressante uniquement pour l'identification du pic de base donc la masse moléculaire, mais elle ne fournit pas d'informations sur la structure du fait de l'absence de fragments.

5.4. L'analyseur de masse

Il sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (*m/z*). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle ou quadrupôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes : le secteur magnétique couplé à un secteur électrique, le temps de vol (TOF), la résonance cyclotronique

ionique à transformée de Fourier (FTICR) et l'Orbitrap. Ces analyseurs peuvent être couplés entre eux pour réaliser des expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). En général, un premier analyseur sépare les ions, une cellule de collision permet de fragmenter les ions, et un second analyseur sépare les ions fragments. Certains analyseurs, comme les pièges à ions ou le FT-ICR, constituent plusieurs analyseurs en un et permettent de fragmenter les ions et d'analyser les fragments directement.

5.5. Le détecteur

La détection en spectrométrie de masse est basée sur la mesure des charges transportées par les ions. Ordinairement le nombre d'ions individuels d'une même espèce est très grand, de sorte que le signal est de type analogique, mais certains modèles ont un tel pouvoir d'amplification qu'ils peuvent repérer l'impact d'un seul ion.

Pour l'exploitation quantitative des spectres, il faut s'assurer que le nombre d'ions détectés reflète le nombre d'ions produits, quel que soit l'endroit du spectre considéré. Si l'enregistrement est obtenu par un balayage en champ magnétique, la vitesse d'incrémentation du champ ne doit pas être constante. La formule de déflexion montre que le champ intervient au carré.

5.6. Spectre de masse

1) Identification du pic de l'ion moléculaire

L'intensité du pic moléculaire dépend de la stabilité de l'ion moléculaire, les ions les plus stables sont ceux des systèmes aromatiques.

Parfois ce pic est très faible ou même inexistant, dans ce cas on a recours à l'ionisation chimique pour déterminer M.

Les composés suivants donnent en général des pics de l'ion moléculaire avec une facilité décroissante dans l'ordre :

Composés aromatiques > alcènes conjugués > composés cycliques > sulfures organiques > alcanes linéaires courts.

Cétones > amines > esters > éthers > acides carboxyliques > aldéhydes > amides > halogénures.

L'ion moléculaire est souvent indétectable pour les alcools aliphatiques, les nitrites, les nitrates et les dérivés nitrés.

2) Détermination d'une formule moléculaire

Ion moléculaire et pics isotopiques :

La masse de l'ion moléculaire correspond à la somme des masses entières des isotopes les plus abondants.

Exemple : la benzamide C_7H_7NO

pic moléculaire à m/z 121.

121 = 7(12) + 7(1) + 14(1) + 16(1)

Ce pic est parfois entouré de pics à M+1 ou M+2 de faibles intensités, ils correspondent aux contributions isotopiques.

D'après le spectre, on constate la présence d'un pic à M+1 avec une intensité de 8% de l'intensité du pic moléculaire.

Ce pic est du aux isotopes : 13C, 2H, 15N, 17O.

% (M+1) = 7(1,11) + 7(0,016) + 0,38 + 0,04 = 8,302.

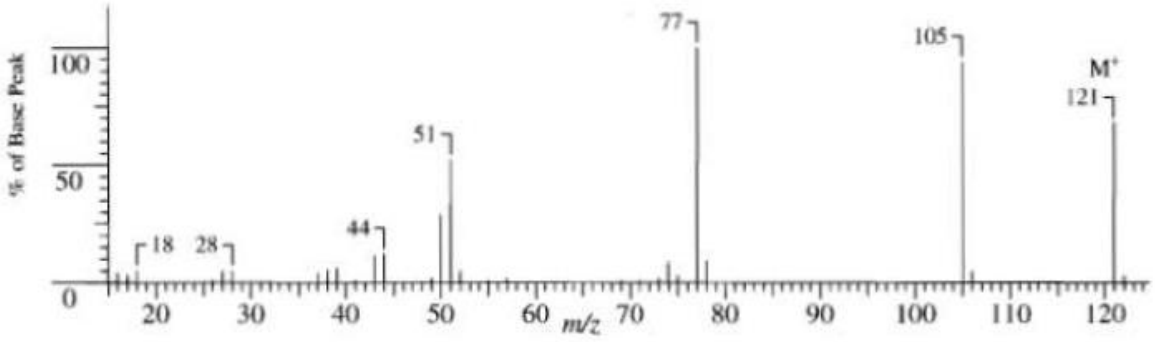


Figure 5.3. Spectre de masse IE de la benzamide.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

3) Spectres de masse de quelques classes chimiques

1) Les hydrocarbures

- Les hydrocarbures saturés

Le pic moléculaire est toujours présent, de faible intensité pour les chaines longues, ainsi que plusieurs pics fragments séparés par 14 unités de masse (CH_2).

La présence du pic M-CH_3 indique une ramification méthyle, ce pic est inexistant pour les chaines linéaires.

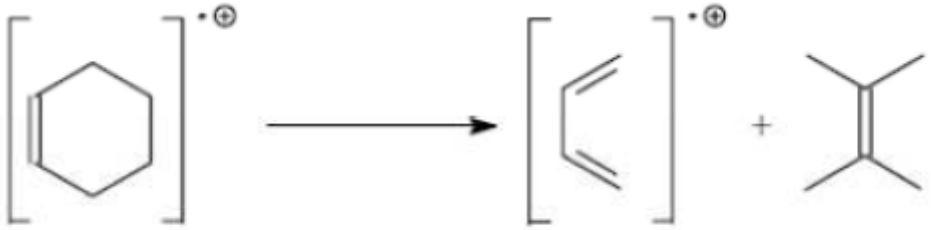
Pour les hydrocarbures ramifiés, la fragmentation se fait aux points de ramification.

- Les alcènes

Le pic de l'ion moléculaire est visible. La localisation des liaisons C=C est difficile à cause de la conjugaison.

Les pics sont séparés de 14 unités de masse.

Les cycles insaturés peuvent subir une réaction rétro-Diels-Alder :



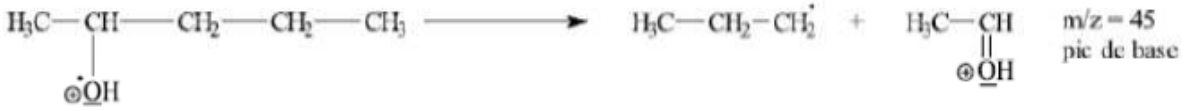
2) Composés hydroxylés

- Les alcools

Le pic moléculaire est en général faible, même indétectable pour un alcool tertiaire.

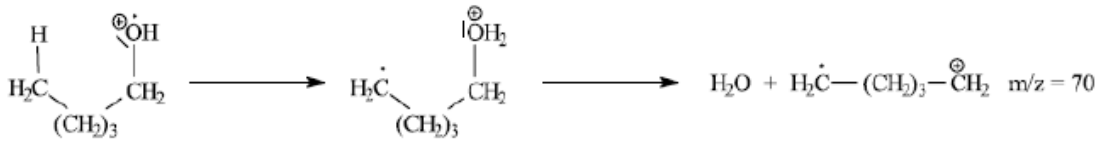
En général, il y a clivage de la liaison C-C voisine du groupement OH, les alcools primaires montrent un pic à m/z 31 du à $^{+}CH_2$-OH. Ce pic est un indicateur d'un alcool primaire.

De la même manière, les alcools secondaires et tertiaires donnent respectivement des pics du à $^{+}$CHR-OH (m/z 45, 59, 73 …) et à $^{+}$CRR'-OH (m/z 59, 73…).



Plus rarement la liaison C-H en α est rompue, ça donne un pic à M-1.

Un pic à M-18 est en général observé, il résulte de la perte d'une molécule de H_2O.



Les alcools cycliques donnent en général un pic à M-1 du à la perte du H en α.

3) Les éthers

Les éthers aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est visible mais petit.

Des pics plus intenses à m/z 31, 45, 59, 73….dû aux fragments RO^{+}, $ROCH_2^{+}$.

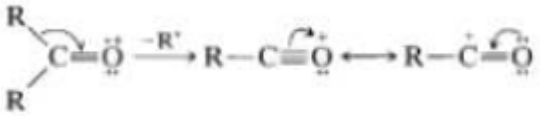
On peut avoir rupture de la liaison C-C voisine de l'oxygène ou bien celle de la liaison C-O.

4) Les cétones

Les cétones aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est présent et assez important.

Le clivage principal a lieu sur la liaison C-C adjacente à la fonction C=O, car l'ion formé est stabilisé par résonance :



Les clivages donnent naissance à des pics à m/z 43, 57, 71….

5) Les aldéhydes

Les aldéhydes aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est en général présent.

Le clivage a lieu sur les liaisons C-H et C-C adjacentes à l'atome d'oxygène, ce qui donne des pics à M-1 et à M-R.

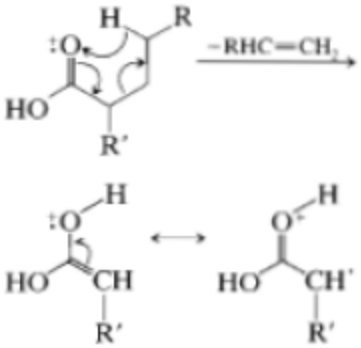
D'autres pics caractéristiques apparaissent à M-18, M-43 et M-44 résultant respectivement de la perte de H_2O, CH_2=CH-O. et CH_2=CH-OH.

6) Les acides carboxyliques

Les acides aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est présent mais il est de faible intensité.

Le pic le plus important résulte d'un réarrangement de McLafferty :



D'autres clivages ont lieu sur les liaisons voisines du C=O pour donner des pics à M-OH et à M-CO_2H.

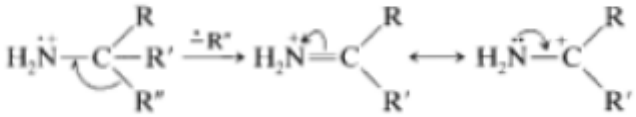
Les acides à longue chaine donnent aussi lieu à des ruptures sur les liasons C-C de la chaine carbonée donnant ainsi des pics séparés par 14 unités comme dans le cas des hydrocarbures.

7) Les amines

- Les amines aliphatiques

Le pic de l'ion moléculaire est faible et parfois indétectable.

Le clivage a souvent lieu sur la liaison C-C en α ou en β de l'atome d'azote :



Les amines primaires à chaine linéaire donnent plusieurs pics résultant de la rupture des liaisons C-C, ces pics apparaissent à m/z 30, 44, 58…..ils sont séparés de 14 unités.

- Les amines cycliques

Le pic de l'ion moléculaire est en général intense.

Le clivage a lieu sur les liaisons voisines de l'atome d'azote, ce qui conduit à des pics à M-1 ou même à l'ouverture du cycle.

- Les amines aromatiques

Le pic de l'ion moléculaire est important.

Des pics apparaissent à M-1 résultant de la perte d'un H sur l'azote. D'autres pics sont également observés à m/z 66 et 65, ils correspondent à la perte d'une molécule de HCN suivi de la perte d'un H.

5.7. Série d'exercices

Exercice 1

1) Dans le spectre de masse d'un bromoalcane, il y a deux signaux d'intensité égale pour l'ion parent à m/z = 136 et 138. Déduisez sa formule moléculaire.

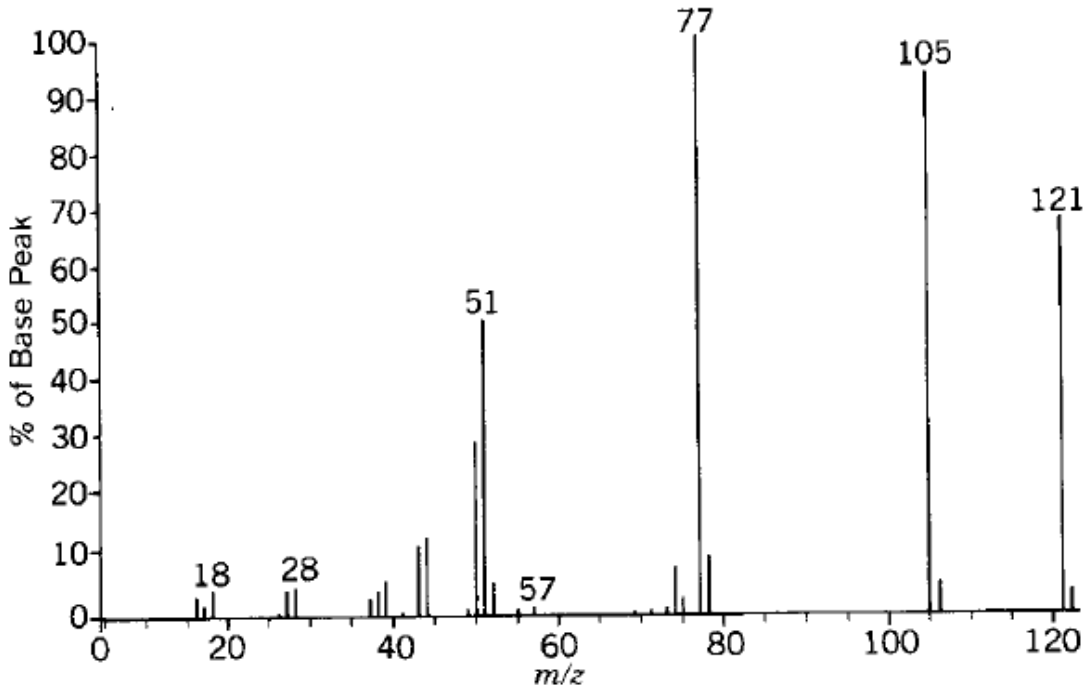
2) Un composé contenant uniquement des atomes de C, H et Cl donne des signaux de l'ion parent à m/z = 74 et 76 dans un rapport de 3:1. Proposez les structures possibles pour ce composé.

Exercice 2

Un composé organique contenant un cycle aromatique de formule brute (C_7H_7ON) donne le spectre de masse ci-dessous.

1) Repérez le pic de base et le pic moléculaire.

2) Attribuez les principales fragmentations de ce spectre.

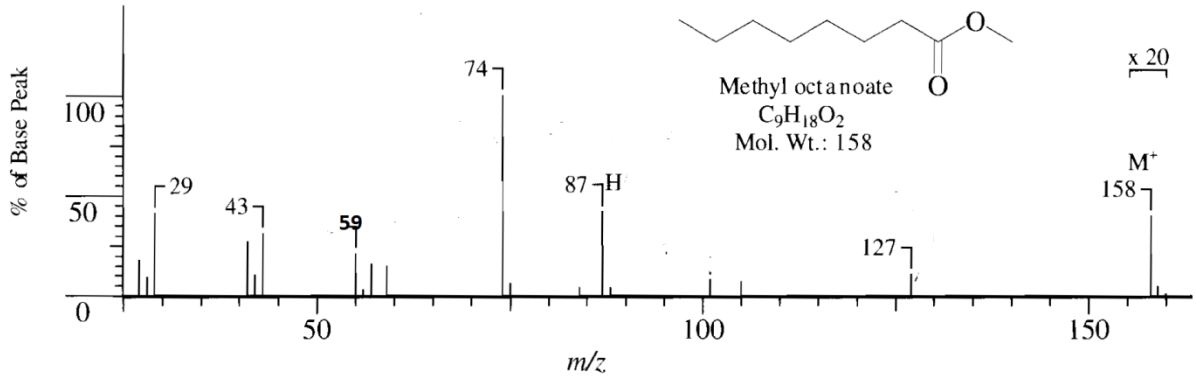


Exercice 03 :

La figure se dessous représente le spectre de SM de la molécule octanoate de methyle:

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$COOCH_3$.

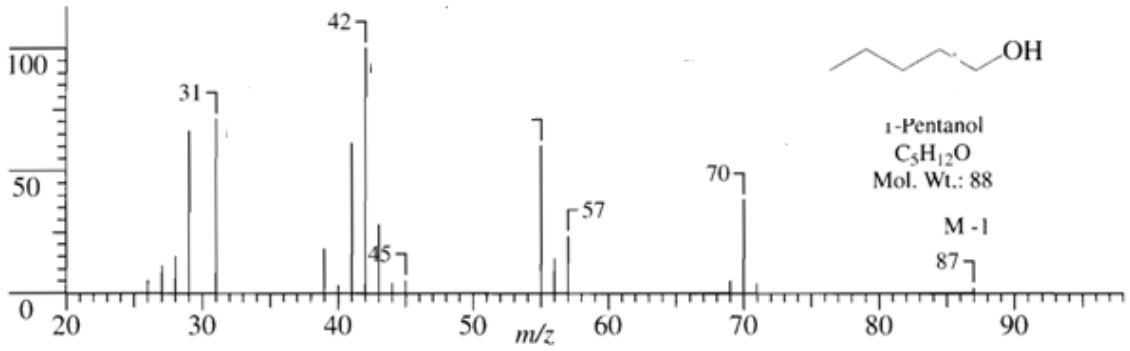
1-Donner l'interprétation des différents pics qui apparient dans le spectre.



Exercice 04

Le spectre de masse ci-dessous est ce du pentan-1-ol.

- Attribuer à chacun de ces alcools le spectre de masse correspondant en justifiant votre réponse.



6.8. Solutions

Exercice 1 :

1) La formule est C_4H_9Br

2) Le composé est C_3H_3Cl

Exercice 2 :

1) Le pic de base est à m/z = 77 et le pic moléculaire est à m/z = 121.

2) Il s'agit d'un composé contenant la fonction amide, la fragmentation a lieu autour de la fonction C=O, revoir le cours pour pouvoir attribuer facilement tous les fragments.

Le pic m/z = 77 : c'est le fragment de cycle benzene

Le pic m/z = 105 : c'est perte de NH_2 de la molécule

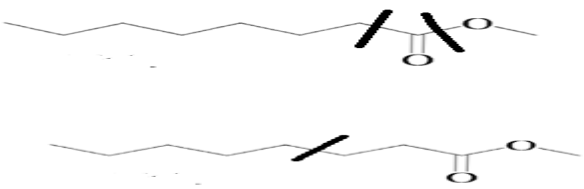
Le pic m/z = 51 : c'est perte de cycle benzene

Le pic m/z = 18 : c'est l'isotope de NH_2

Exercice 03 :

Le pic moléculaire c'est m/z= 158

Pic m/z= 127 : c'est le perte de c=o



Pic m/z= 87 : c'est le perte de C_5H_{11}

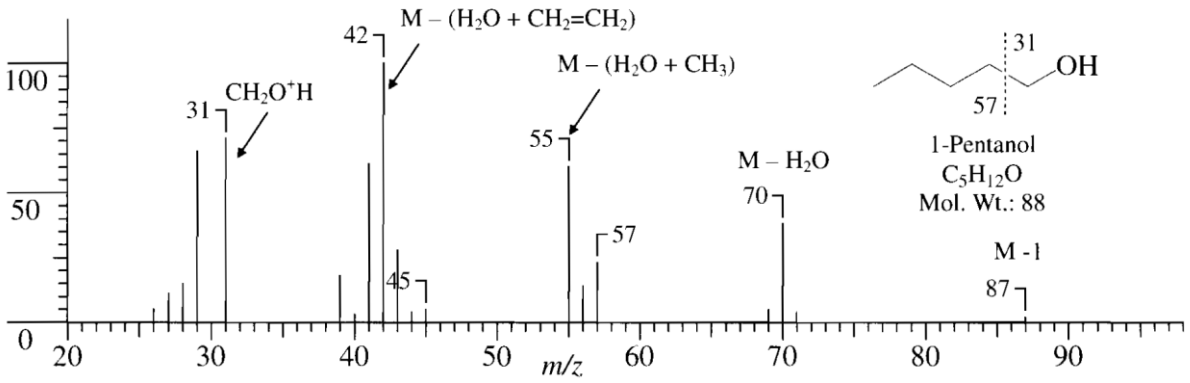
Pic m/z= 74 : c'est CH_3-COO-CH_2-CH_2

Pic m/z= 59 : c'est CH_3-COO

Pic m/z= 43 : c'est CH_3-CH_2-CH_2

Pic m/z= 29 : c'est CH_3-CH_2

Exercice 04 :



II. Spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

1. Principe et théorie

Pour comprendre le principe de l'absorption atomique on peut se reporter à une expérience due à Kirchhoff, vieille de plus d'un siècle, dans laquelle il a montré que les gaz incandescents absorbent aux mêmes longueurs d'onde que celles qu'ils peuvent émettre.

Lorsqu'on disperse la lumière d'un arc électrique (servant à l'époque de source de lumière blanche), avec un prisme, on obtient un spectre continu (figure.3.1-1). Si on substitue à la source précédente un bec Bunsen dans lequel on projette un peu de chlorure de sodium, on obtient le spectre d'émission de cet élément formé de raies (images de la fente d'entrée) dont le doublet jaune bien connu et situé à 589 nm (figure.3.1-2). Cette partie de l'expérience illustre l'*émission de flamme*. Enfin, si on associe sur le même trajet optique les deux sources précédentes, arc électrique puis flamme du bec Bunsen, on obtient un spectre qui, contrairement à la figure .3.1-1, comporte des raies sombres à l'endroit des raies d'émission du sodium (figure. 5.4). Ce « renversement des raies » résulte de la présence dans la flamme

d'une large proportion d'atomes de sodium restés à l'état fondamental qui absorbent les mêmes fréquences que les atomes de sodium excités émettent. C'est une manifestation de **l'*absorption atomique*.**

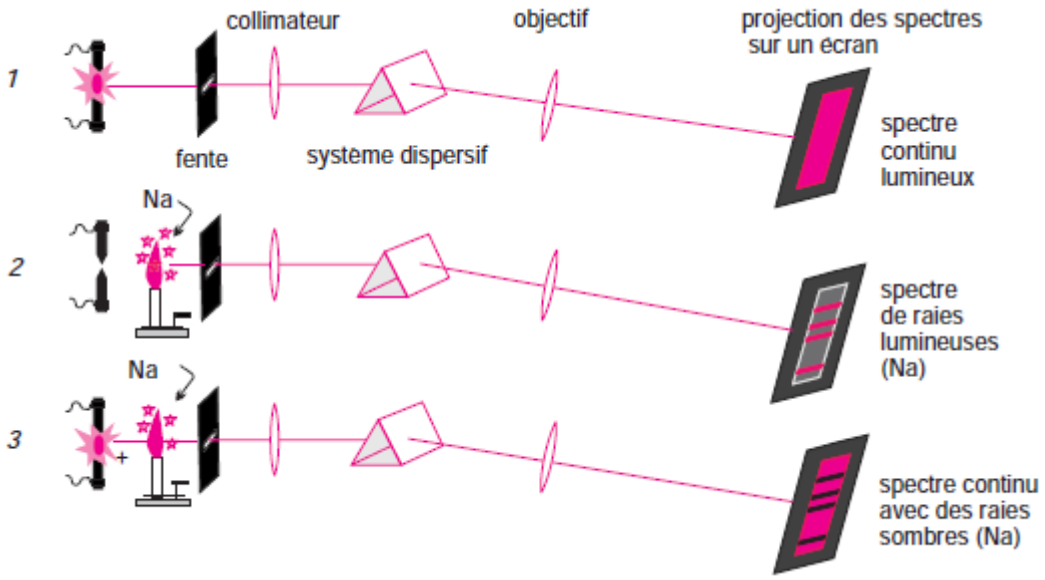
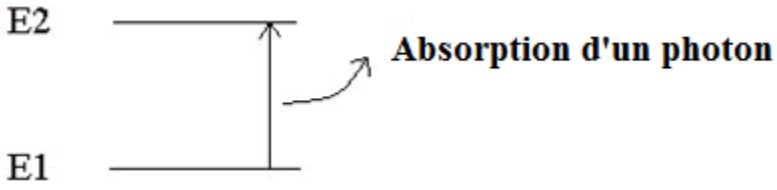


Figure.5.4. Expérience du « renversement des raies », de Kirchhoff. Le schéma conventionnel du montage optique (collimateur, objectif) a été simplifié pour plus de clarté. (Source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac).

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E=h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann :

En désignant par N_0 le nombre d'atomes à l'état fondamental et par

N_e celui à l'état excité, on a :

$$\frac{Ne}{N0} = g.\exp\left[-\frac{\Delta E}{KT}\right]$$

T : température absolue en kelvins

g : rapport des poids statistiques des états **e** et **0** de l'élément considéré (nombre entier)

Δ*E : écart* d'énergie (joules) entre les deux populations concernées **e** et **0.**

K : constante de Boltzmann ($K = R/N = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K)

Si **Δ***E* est exprimé en eV et non en joules, la relation 13.1 devient :

$$\frac{Ne}{N0} = g.\exp\left[-11600\,\frac{\Delta E}{KT}\right]$$

L'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

2. Instrumentation

Le schéma optique d'un appareil d'absorption atomique, illustré ici par un modèle de base de type mono-faisceau (figure.5.5), comporte quatre parties principales.

Le dispositif expérimental se compose d'une source, la lampe à cathode creuse (1), d'un brûleur et un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

Le faisceau lumineux issu de la source (1) traverse la flamme (2) dans laquelle l'élément se trouve porté à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (3) qui sélectionne un intervalle très étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du détecteur (4).

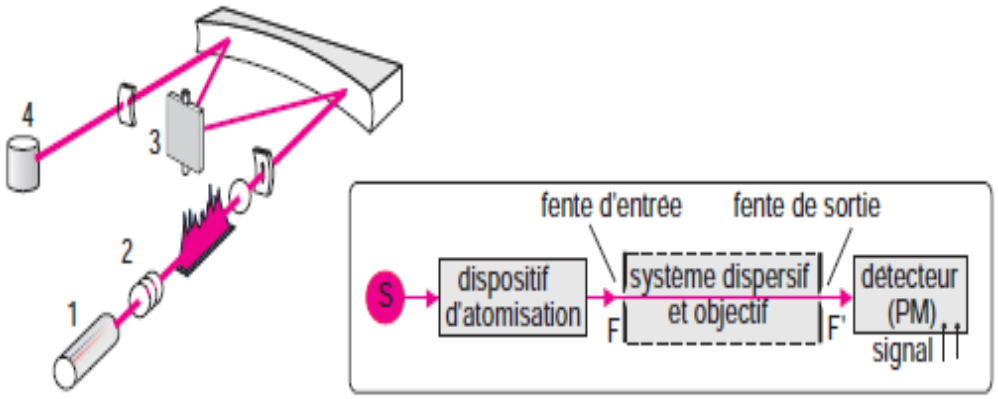


Figure 5.5. Les diverses parties d'un appareil d'absorption atomique mono-faisceau. 1, source (lampe spectrale) ; 2, flamme du brûleur ; 3, monochromateur à réseau et 4, détecteur (photomultiplicateur). La source éclaire une fente située à l'entrée amont du système dispersif. La fente de sortie, en aval, est à proximité de la fenêtre du détecteur.

3. Caractéristiques d'une flamme

Un ensemble mécanique robuste, appelé brûleur, alimenté par un mélange gazeux combustible/comburant, produit une flamme dont la base s'inscrit dans un rectangle de 10 cm de longueur et de 1 mm de largeur. L'axe optique de l'appareil est aligné dans sa plus grande dimension avec la flamme (figure.5.6). L'échantillon mis en solution aqueuse est aspiré et nébulisé dans ce mélange gazeux.

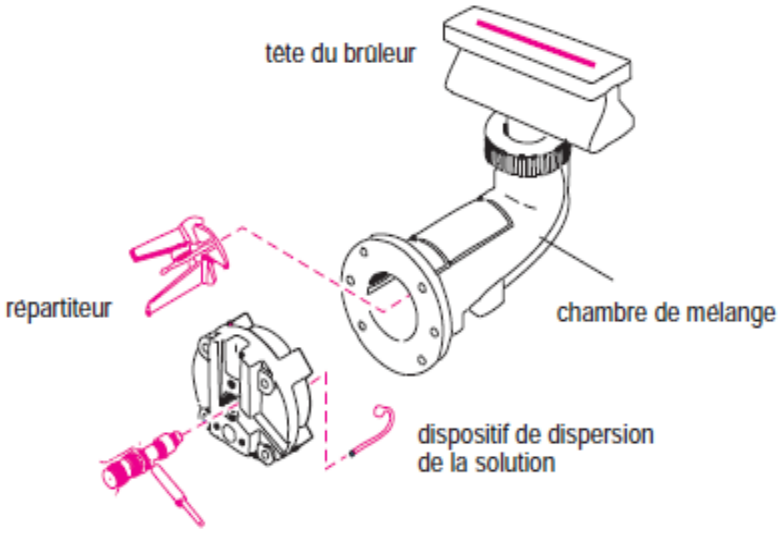


Figure 5.6. Brûleur d'un appareil d'absorption atomique.

La flamme est principalement caractérisée par sa réactivité chimique, sa température (tableau. 5.1) et son spectre. C'est un milieu complexe en équilibre, comportant des radicaux libres, à l'origine d'un spectre du proche UV, qui résulte de la superposition de raies d'émission et d'absorption, ce qui peut gêner l'observation de certains éléments. N'importe quel type de flamme ne convient donc pas à n'importe quel élément. La réactivité chimique de la flamme n'étant pas homogène il importe de régler la position du trajet optique de l'appareil. On choisit souvent la flamme air/acétylène. Pour atteindre des températures plus élevées,
l'air est remplacé par l'oxyde nitreux N_2O.

Mélange combustible/comburant	Température max. (K)
butane/air	2200
acétylène/air	2600
acétylène/oxyde nitreux (N_2O)	3000
acétylène/oxygène	3400

Tableau.1. Températures limites de quelques mélanges combustibles.

4. Four d'atomisation

Le dispositif précédent avec flamme et nébuliseur est remplacé par un *four graphite* composé d'un tube en carbone graphite comportant une petite nacelle destinée à recevoir une quantité d'échantillon de quelques mg ou µL connue avec précision (figure.5.7). Ce tube, dont l'axe central se superpose à l'axe optique du spectrophotomètre, fait office de résistance électrique. Il est susceptible d'atteindre, par effet Joule, plus de 3 000 K. Le cycle de chauffage comporte généralement plusieurs étapes. Pour éviter toute perte par projections, on fait croître graduellement la température, pour sécher puis décomposer et enfin atomiser l'échantillon. Dans cette dernière étape, la montée en température peut atteindre 2 000 ◦C/s grâce à quoi l'échantillon est porté en 3 ou 4 secondes à l'état de gaz atomique.

Le tube graphite est entouré d'une double gaine. L'une sert à faire circuler un gaz inerte tel l'argon pour protéger les éléments de l'oxydation, et l'autre de l'eau pour refroidir l'ensemble. Comparativement au brûleur, ce dispositif produit une plus forte densité d'atomes et un temps de confinement plus long, ce qui peut multiplier la sensibilité par un facteur 1 000.

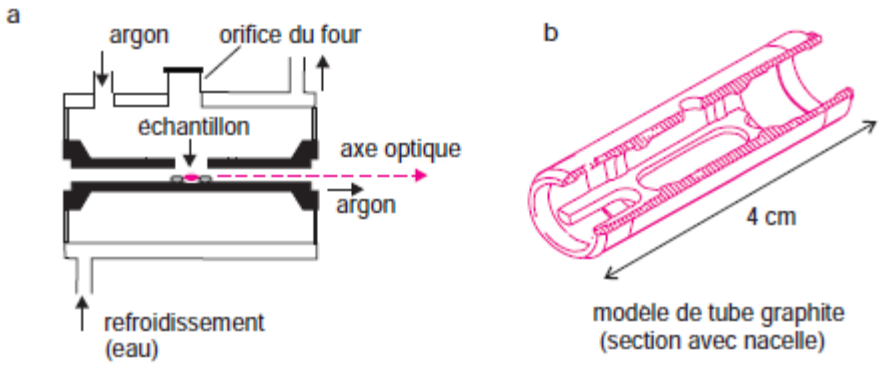


Figure 5.7. Système d'atomisation électrothermique ou par four.

5. Interférences

La mesure d'absorption spécifique à un élément peut être perturbée par des absorptions non spécifiques et différentes interactions qui peuvent être corrigées ou compensées par différentes méthodes.

3.5.1. Interférences spectrales (absorptions non spécifiques)

Phénomènes ayant leur siège dans la source d'atomisation et affectant la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte (élément à doser)**:**

· Par superposition (chevauchement) de raies

· Par la présence de bandes d'absorption moléculaire

· Par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

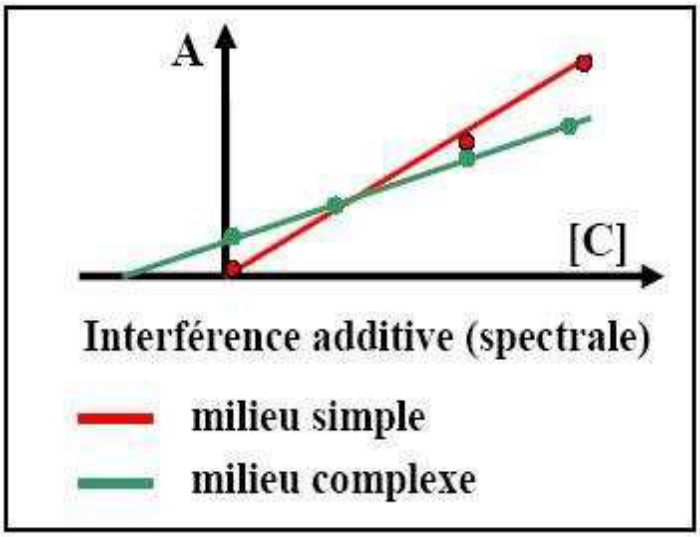
Elles se traduisent souvent par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

3.5.2. Interférences chimiques (effets de matrice)

Les interférences chimiques résultent des modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydoréduction ou d'ionisation. Elles altèrent la densité de vapeur atomique ou sa vitesse de formation.

3.5.3. Interférences physiques (interférences de transport)

Les interférences physiques sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).



Les interférences chimiques et physiques entraînent un changement de pente de la droite d'ajout par rapport à la droite d'étalonnage établie en milieu simple (interférences multiplicatives).

6. Applications

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).

Citons quelques exemples :

- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux,
- des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons,
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- l'analyse des produits industriels

Avantage :

- haute sensibilité,
- grande spécificité,
- rapidité,
- faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Inconvénients :

- Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique,
- technique d'analyse destructrice,
- domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc.…),
- nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

7. Série d'exercices

Exercice 1 :

En admettant que la réponse du détecteur d'un photomètre de flamme soit proportionnelle à la concentration de l'élément passé à l'état excité par effet de la température, par quel facteur est multiplié le signal lorsque la température passe de 2 000 à 2 500 K?
On établira l'expression littérale, puis on l'appliquera au cas de l'élément sodium, dont la raie de résonance est à 589 nm.

Exercice 2 :

En absorption atomique, le zinc absorbe à 213,856 nm. Son nombre quantique vaut 3.
1-Quelle est l'énergie exprimée en ev, correspondant à cette transition ?
2-A 4000 K, quel est le nombre d'atomes se trouvant à l'état excité par rapport à l'état fondamental ?
Exercice 3 : Essai limite du nickel dans le mannitol par absorption atomique

Une solution de 100,5 g de mannitol est préparée dans 250 ml d'eau désionisée. Une solution de Ni^{+2} (10,6 ppm) est utilisée pour préparer une droite d'étalonnage en ajoutant 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ml de cette solution à 50 ml de la solution de mannitol, chaque volume est ensuite amené à 100 ml. L'analyse de ces solutions donne une réponse de : 0,378, 0,543, 0,718, 0,891.
Quelle est le teneur en nickel du mannitol (ppm) ?

8. Solutions

Exercice 1 :

Pour une température donnée, $R = Ne/N_0 = g \cdot \exp(-\Delta E/kT)$. En désignant par R_2/R_1 le rapport des deux valeurs de R à 2 000 et à 2 500 K, on trouve : $R2/R1 = 11,5$.
Le dosage sera environ 12 fois plus sensible à 2 500 qu'à 2 000 K.

Exercice 2 :

1-
$E = h.\nu = h.\frac{c}{\lambda} = 6,62\times10^{-34}\times\frac{3\times10^{8}}{213,856\times10^{-9}} = 9,29\times10^{-19}$ J = 5,80 Ev
2-
$R = \frac{N2}{N1} = g.\exp\left[-11600\ \frac{\Delta E}{KT}\right] = 3\times e^{-11600\times\frac{5,8}{4000}}$
$R = 1,48\times10^{-7}$

Exercice 3 :

On a une solution mère de Ni^{+2} de concentration 10,6 ppm:

On prend 4 solution de Ni^{+2} (0 (a) ; 0,5 (b) ; 1(c) ; 1,5 (d) ml) menu à 50ml de la solution mannitol amené à 100 ml.

1- Calcule de la concentration standard ajoutée (ppm) :

Solution a :

On a o ppm à ajouté

Solution b :

On part de 10,6 ppm pour 0,5 ml amené à 100 ml→ facteur de dilution = 200

Donc $[Ni^{+2}] = \frac{10,6}{200}$ = 0,053 ppm

Solution c :

C'est 2 fois plus que solution a

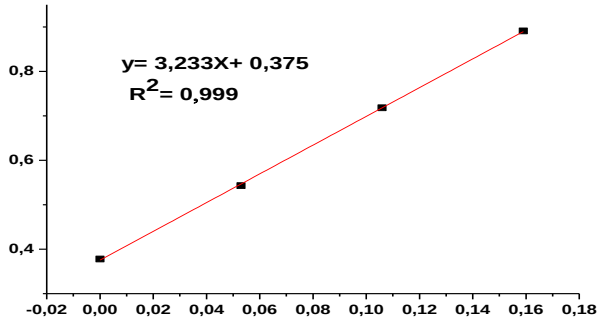
Donc $[Ni^{+2}]$ = 0,106 ppm

Solution d :

C'est 3 fois plus que solution a

Donc $[Ni^{+2}]$ = 0,159 ppm

2- On trace absorbance en fonction de concentration de Ni^{+2} :



On y= 3,233X+ 0,375

Pour y= 0 =≫ $|X|$= 0,116 ppm

Donc $[Ni^{+2}]_{\text{jaugé à 100 ml}}$= 0,116 ppm pour une solution inconnue de mannitol

100,5 g → 250 ml → 50 ml → 100 ml (facteur de dilution= 2)

↓

0, 116 ×2 = 0,232 ppm= 0,232 mg/l

0,232 mg → 1000 ml

m= 0,058 mg→ 250 ml

Le teneur = $\frac{0,058}{100,5 \times 10^3} \times 10^6$ = 0,577 ppm

Chapitre. 6 : Techniques thermiques (ATG, DSC)

1. Définition :

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation de produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps. Les différentes techniques d'analyse thermique sont essentiellement la thermogravimétrie (ATG), et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

2. Analyse thermique gravimétrique (ATG) :

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur la pesée d'un échantillon.

Cette analyse très simple est réalisée à l'aide d'une balance de très haute sensibilité : *la thermobalance*. C'est la partie la plus importante du système, elle se compose d'un système de Tare et d'un système de pesée. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. Les trois variables sont : la masse « m », le temps « t » et la température « θ ». Habituellement, les thermo grammes sont tracées soit à température constante (m = f (t)), soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps, des courbes m = f (θ) sont alors obtenues.

Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, ce cas sera suivi pendant cette thèse. La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (de l'ordre de milligramme).

2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Elle sert à étudier et quantifier les phénomènes thermiques (endothermiques ou exothermiques) qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou réaction chimique. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse sont des exemples.

Un calorimètre est essentiellement constitué par une enceinte expérimentale dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, cette enceinte est placée dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté.

La principale difficulté, qu'on rencontre lors de la caractérisation d'un matériau, réside dans la précision de l'étalonnage des appareils. L'enceinte expérimentale contient un récipient qui se trouve

dans un four (Figure .1). Il a été nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du Zinc.

Le récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur qui fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence déjà enregistré, et les convertit en flux de chaleur. Ce signal différentiel est donc représentatif de la quantité de puissance nécessaire pour maintenir à la même température la cellule.

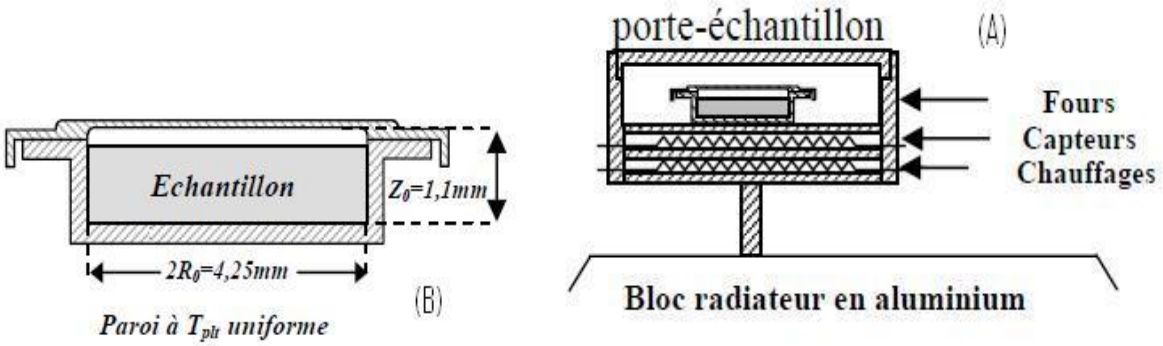


Figure .1 : Dispositif d'un calorimètre : (A) tête de mesure du calorimètre, (B) cellule porte échantillon du calorimètre.

2.1. Explication de la courbe de DSC obtenue :

L'ordinateur trace la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température, c'est-à-dire la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe est celle donnée ci-après (figure.2).

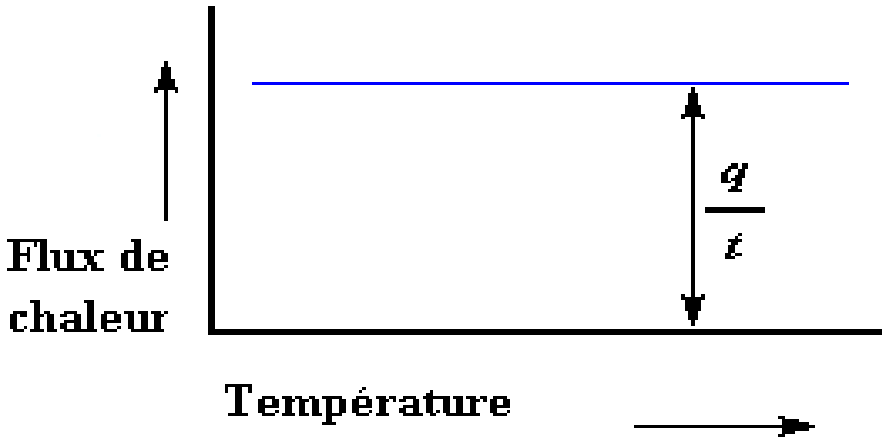


Figure .2 : *Flux de chaleur en fonction de la température.*

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur q par unité de temps t. La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t.

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

En divisant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t, nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température. Cette quantité de chaleur correspond à la capacité calorifique Cp trouvée à partir de la courbe de DSC.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur}$$

La fusion (T_f) d'un polymère est détectée par la présence d'un pic endothermique sur le thermogramme, Figure.3-a (courbe de l'analyse calorimétrique en fonction de la température).

La cristallisation (T_c) entraîne un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique, Figure III.10-b.

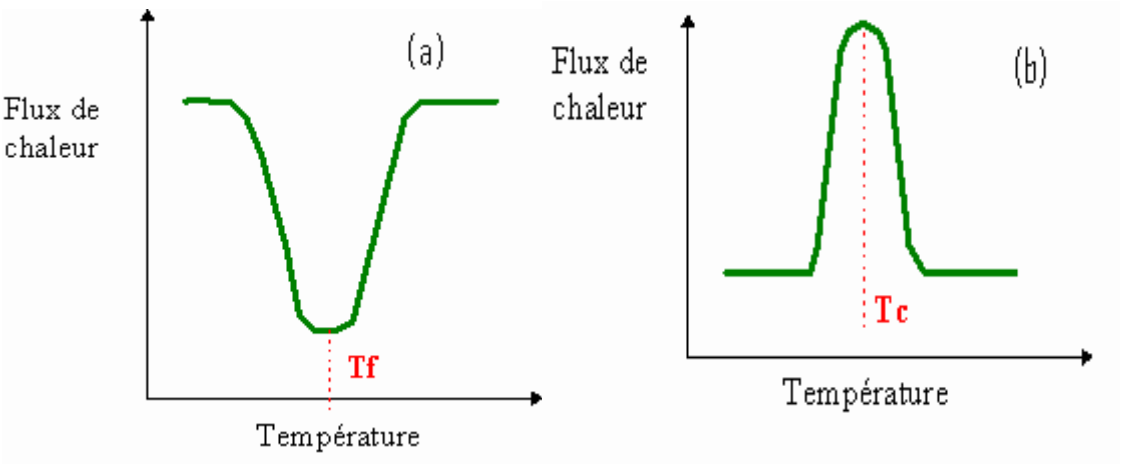


Figure.3: *Thermogrammes (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique.*

La courbe de DSC nous permet ainsi d'avoir d'autres informations sur le polymère tel que sa transition vitreuse (Tg), qui se reconnaît par un thermogramme ayant l'allure suivante (Figure.4).

La température de transition vitreuse, notée Tg, est conventionnellement définie comme la température au point d'inflexion du décrochement présenté par le thermogramme ; ce décrochement s'interprète comme un saut de chaleur spécifique, c'est-à-dire une variation de la capacité calorifique Cp.

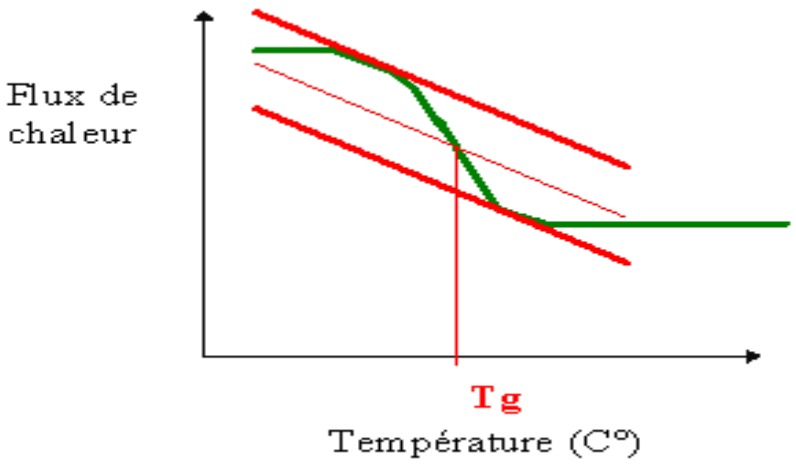


Figure .4 : *Thermogramme d'une transition vitreuse.*

3. Exemples d'applications :

A. **Etude de comportement thermique de poly (2-éthyl-2-oxazoline) PEOX**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) de PEOX ont été effectuées à l'aide d'un appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC (figure .5) pour étudier le comportement thermique des échantillons dans la plage de température de 10 ° C à 650 °C, en utilisant une vitesse de balayage de 10 ° C / min sous atmosphère inerte (N_2) et sous une pression de 1 bar. Le thermogramme DSC a été enregistré en utilisant une vitesse de balayage de 20 ° C / min. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel Linseis Evaluation, qui nous a permis de programmer nos expériences et de suivre en temps réel la construction du thermogramme.

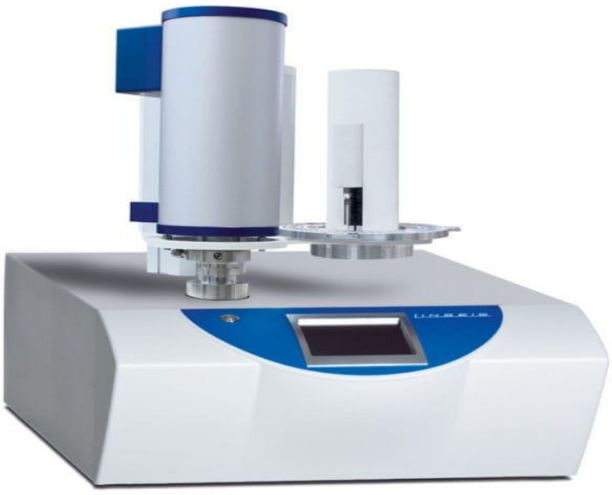


Figure .5 : *Photographie de l'appareil Lineseis-STA-PT1600 ATG-DSC.*

La figure.6 représente les résultats d''analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) de PEOX.

Les résultats montrent que le polymère PEOX a commencé à se dégrader autour de 350 ° C avec une décomposition thermique en une seule étape (figure. 6.a).

La température de transition vitreuse (Tg) est également un autre paramètre important pour caractériser les propriétés du polymère. La valeur Tg de Peox s'est avérée être d'environ 43,7 ° C sur la base du thermogramme DSC (figure. 6.b).

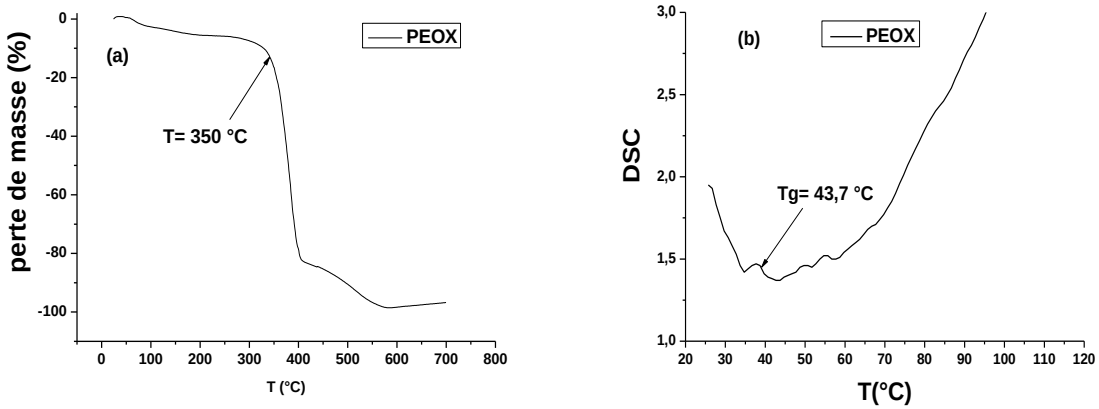


Figure .6 : Thermogrammes ATG (a) et DSC (b) de PEOX.

B. Etude de comportement thermique de chlorure de Benzethonium (BZT-Cl)

La décomposition thermique du BZT-Cl a été suivie expérimentalement en utilisant ATG et DSC (Figure.7). La courbe ATG montre la perte de masse de la température ambiante à 800°C, elle illustre une stabilité thermique jusqu'à 160°C. On observe deux étapes de décomposition :

- La première se produit de 60°C à 120°C avec un rendement de dégradation d'environ 1,9% et un pic DSC correspondant centré à 112°C, cette étape peut être attribuée à l'évaporation de l'eau.
- La seconde survient de 160 à 300 °C correspond à une étape de décomposition du BZT-Cl, cette étape correspond à un pic endothermique à 166,9 °C, et au-delà de 300 °C, on remarque l'absence de résidus.

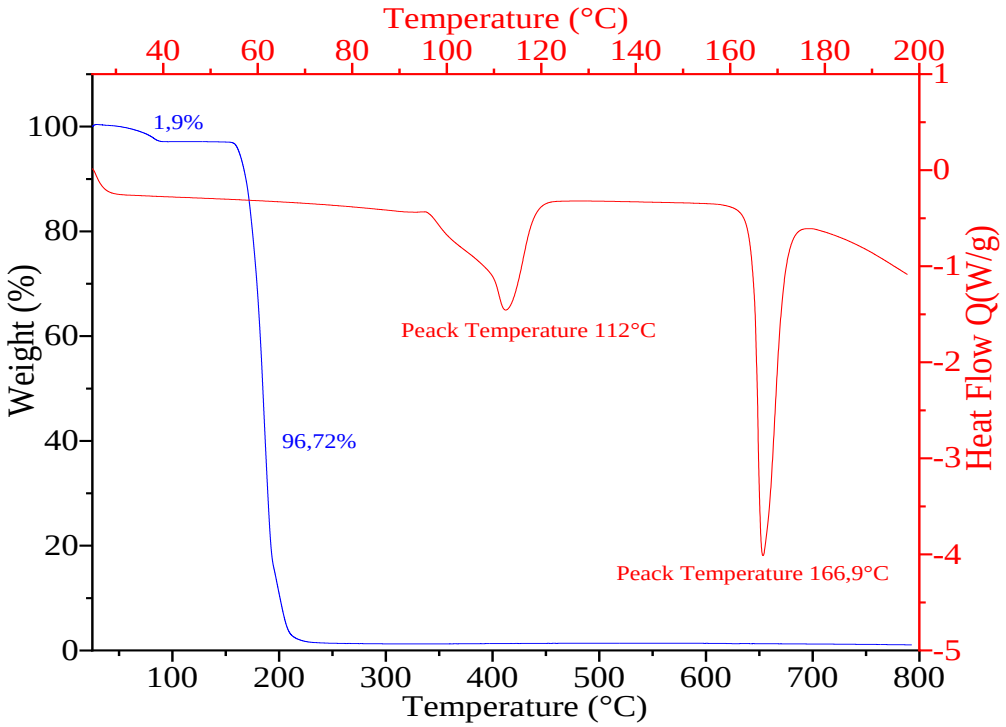


Figure .6 : Thermogrammes ATG (bleu) et DSC (rouge) de BZT-Cl.

Chapitre. 7 : Diffraction des rayons X (DRX)

1. Introduction :

Les rayons X (RX) ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1Å (limite des rayons ϒ) à 100Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme $0,1-100$ keV .Cette découverte des RX était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, essentiellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour déterminer la nature des phases minérales cristallisées présentes dans les échantillons et identifier celles qui réagissent ou qui se forment au cours du traitement. Par conséquence, Elle a permis le développement des méthodes d'analyse très performantes.

2. Principe de la Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle Θ entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\Theta$$

Ou λ correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayon X incident, d_{hkl} est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et Θ est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure.1).

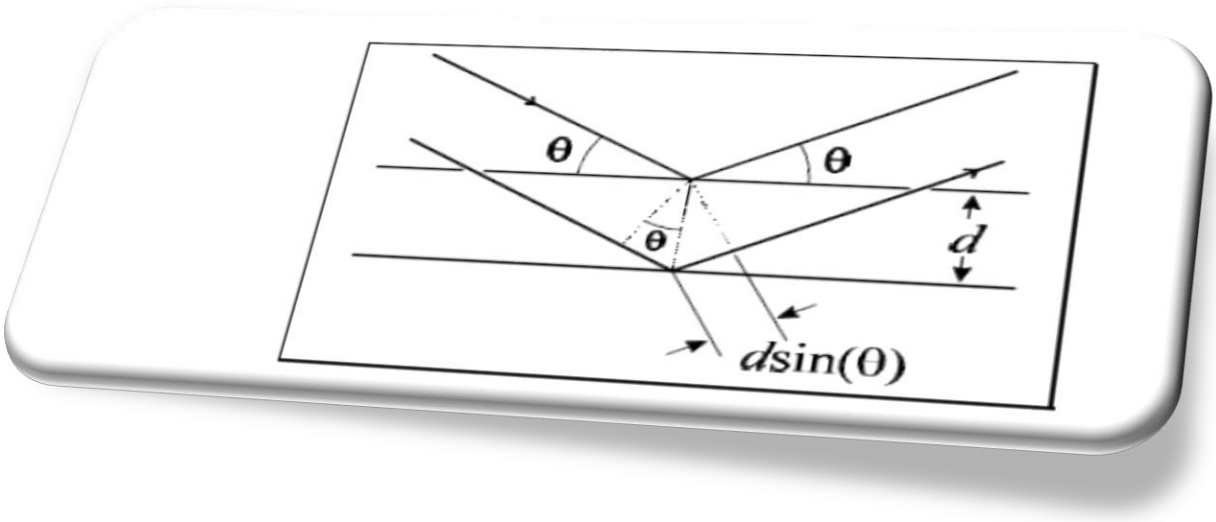


Figure .1 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.

3. Production des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique (figure.2). Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

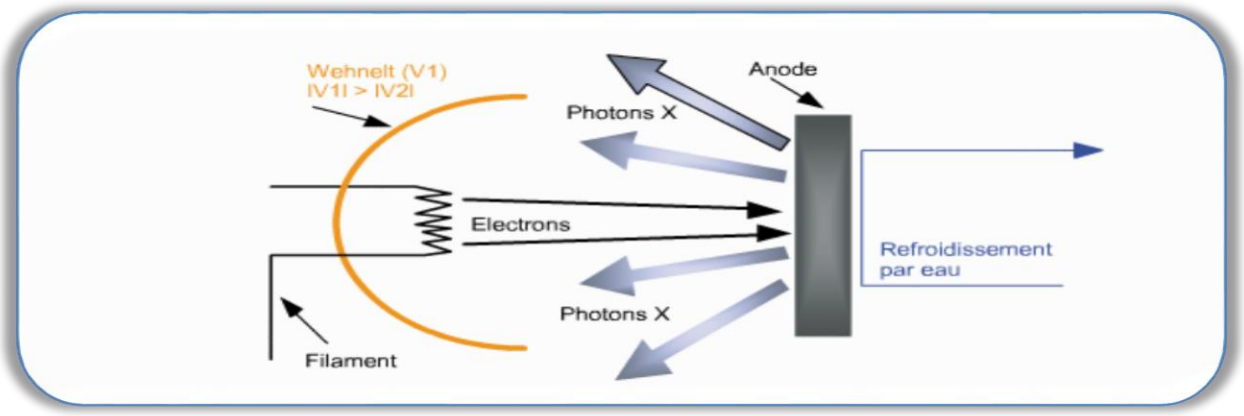


Figure.2 : Schéma de principe de la production des rayons X.

4. Méthodes expérimentales de diffraction

L'analyse des diffractogrammes a deux objectifs:

1) le relevé précis des angles de Bragg et l'attribution des indices de Miller à chaque raie apparaissant sur le diffractogramme. Cette opération qui porte le nom d'indexation est possible lorsque la structure du composé a déjà fait l'objet d'une détermination structurale préalable et que les données correspondantes ont été répertoriées dans un fichier mis à jour de façon régulière.

Ce fichier porte le nom de fichier JCPDS (Joint Commette for Powder Diffraction Standard).

2) L'analyse des intensités des raies, qui est une opération plus délicate, qui permet de remonter à la nature et à la position des atomes dans la maille.

Expérimentalement, il y a plusieurs techniques qui permettent de répondre à ces deux objectifs. Certaines de ces techniques s'appliquent uniquement à des monocristaux. Dans ce polycopié nous nous intéresserons aux techniques de diffraction sur poudres. Il existe deux principales méthodes de diffraction :

1. Méthode de cristal tournant

Lorsque un faisceau monochromatique de rayons X éclaire un cristal, il y a une diffraction si un nœud du réseau réciproque se trouve sur la surface de la sphère de réflexion (figure.3). Pour amener les nœuds du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald, on fait tourner, au cours de la pose, le cristal autour d'un axe normal au faisceau incident. La rotation du cristal engendre la rotation du réseau réciproque.

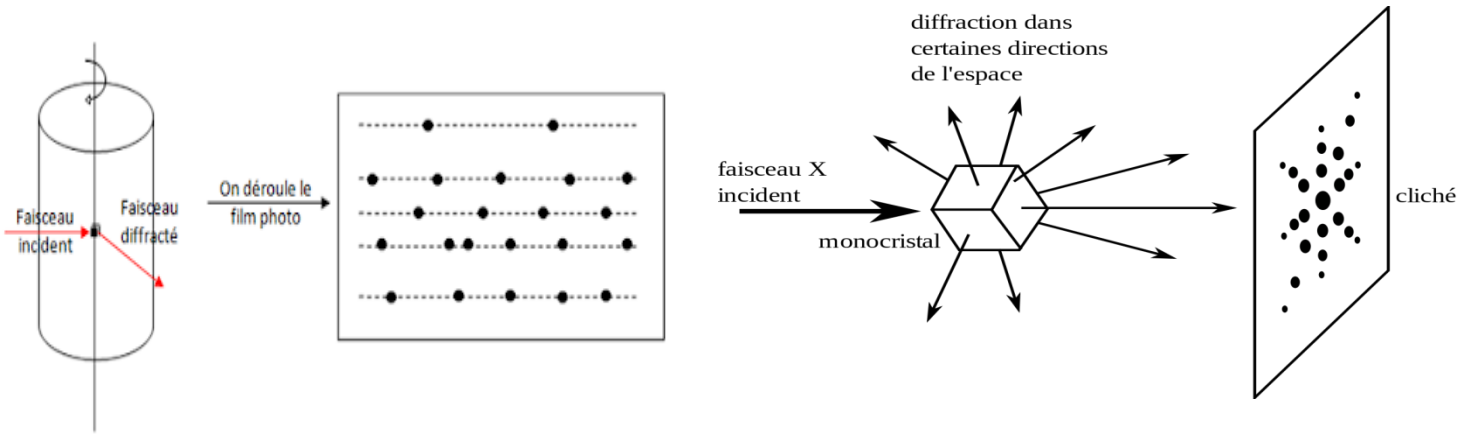


Figure.3 : Méthode de cristal tournant.

2. Méthode des poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, sans nécessiter la synthèse de monocristaux. Les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- De déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données,
- De déceler la présence d'impuretés,
- De tester la cristallinité du matériau...
- les paramètres cristallins (a, b, c, …)
- dans les cas simples, les positions atomiques et le groupe d'espace
- des mélanges de poudres, des solutions solides
- la présence d'un éventuel désordre structural

2.1. Principe

La diffractométrie de rayons X sur une poudre est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau (figure.4).

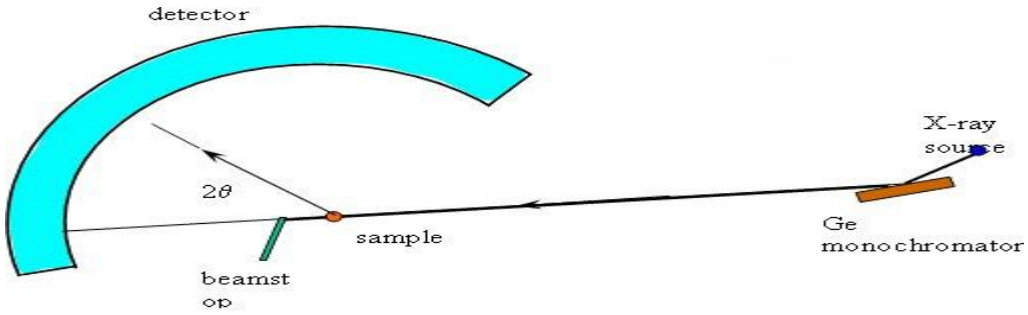


Figure.4 : Le principe de diffraction sur une poudre.

3. Description d'un appareil DRX sur une poudre

Le diffractomètre à rayons X Mini-Flex 600 à grand angle équipé d'une source conventionnelle de rayons X (Cu Ka) (figure.5).

Le diffractomètre à rayons X MiniFlex de sixième génération est un instrument d'analyse de diffraction de poudre polyvalent qui peut déterminer : l'identification de la phase cristalline, la quantification, le pourcentage (%) de cristallinité, la taille et la déformation des cristallites, structure. Il est largement utilisé dans la recherche, notamment en science des matériaux et en chimie, ainsi que dans l'industrie pour la recherche et le contrôle qualité. Il offre une vitesse et sensibilité grâce à des technologies avancées innovantes, notamment le détecteur hybride à matrice de pixels (HPAD) HyPix-400 MF 2D ainsi qu'une source de rayons X de 600 W et un nouveau passeur d'échantillons automatique à 8 positions.

Remarque : Cette appareil se trouve an niveau de laboratoire de synthèse et catalyse de l'université de Tiaret.

Figure.5 : Diffractomètre Mini-Flex 600.

4. Traitement des spectres

Le diffractogramme nous donne directement les valeurs de l'intensité diffusée en fonction de 2Θ.

Le temps d'acquisition d'un diffractogramme est d'environ 4h/échantillon. Dans ces diffractogrammes, nous pouvons extraire la distance d_{001} à partir de la position de premier pic, en utilisant la loi de Bragg : $n.\lambda = 2d \sin\Theta$ avec longueur d'onde λ=1,5418Å.

5. Exemple d'application :

Ci-dessus, des exemples sur l'application de l'analyse DRX sur l'étude des matériaux.

❖ **Spectre DRX d'une argile sodique (M-Na) et d'une argile intercalée par un polymère (M-PEOX) :**

Dans la figure.6, le spectre DRX montre les différents plans et les pics de montmorillonites (M) existent dans les échantillons. On remarque aussi dans le spectre, que le premier pic qui correspond au plan (001) de M-PEOX se décale vers les petits angles par rapport au M-Na. Cela confirme le processus d'intercalation.

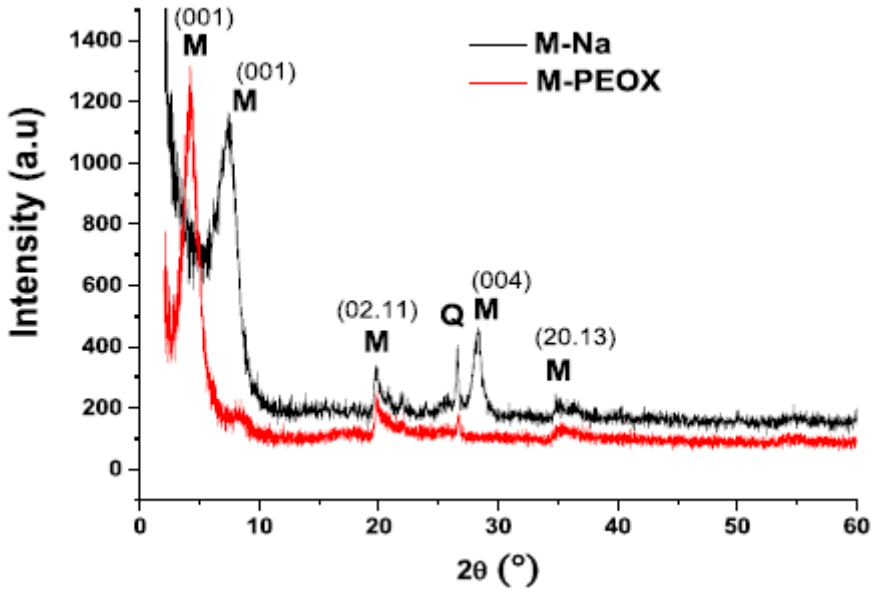


Figure.6 : Spectre DRX d'une argile sodique et argile intercalée par un polymère PEOX.

❖ **Spectres de diffraction d'un composé cristallisé et amorphe**

La figure.7 illustre un spectre DRX d'un verre fluoré et d'un composé cristallisé. On peut remarquer l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre du verre (en fait les larges bosses visibles sont créés par des distributions de raies liées au désordre dans le solide).

Cette dernière situation est évidemment très différente de celle rencontrée dans un solide périodique comme $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ dont le spectre de diffraction est particulièrement fourni en raies discrètes et fines.

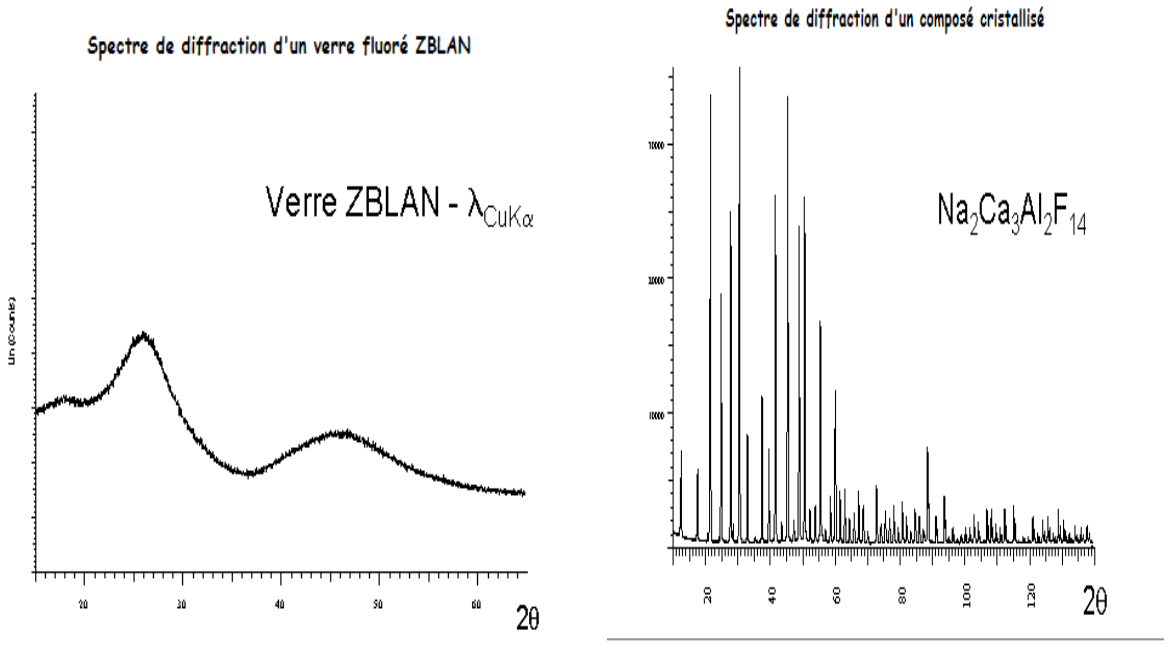


Figure.7 : Spectre DRX de verre ZBLAN et $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$.

❖ **Spectres de diffraction de rayon X de fluorures MF_2**

La figure.8 représente un spectre DRX de deux types de matériaux fluorures CaF_2 et MgF_2.

On peut constater que la distribution des raies de diffraction est différente pour les deux composés traduisant la différence de leur structure cristalline. Ces deux composés sont isoformulaires, de plus Mg et Ca sont deux éléments de la famille des alcalino-terreux. La différence de taille des deux ions est responsable de leur différence de comportement.

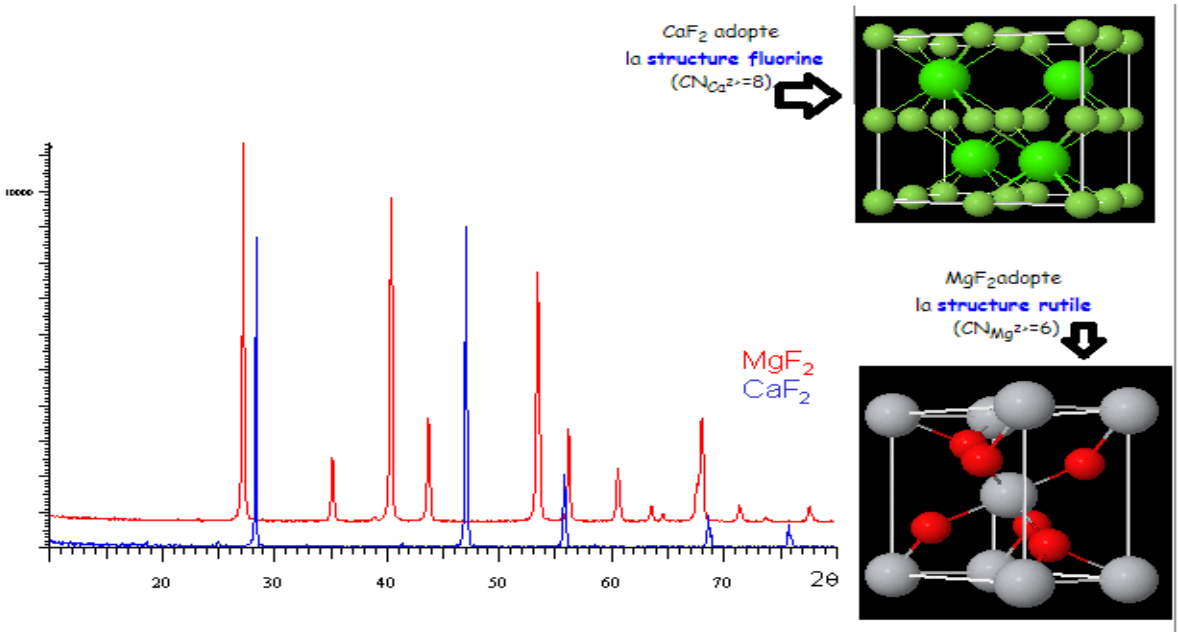


Figure.8 : Spectre DRX de CaF_2 et MgF_2.

Chapitre.8 : Microscopie

1. Définition

La microscopie est l'observation d'un échantillon (placé dans une préparation microscopique plane de faible épaisseur) à travers le microscope. La microscopie permet de rendre visible des éléments invisibles à l'œil nu, soit par leur taille, soit par leurs couleurs.

L'instrument d'optique nécessaire à cette observation met en œuvre des éléments optiques qui agissant par réfraction, réflexion et même diffraction, sur un flux lumineux traversant la préparation (biologie) ou réfléchi par elle (métallographie), construisent une image observable par l'œil humain ou vers un système d'affichage ou d'enregistrement vidéo.

2. Les différents types de microscopie

La microscopie est divisée en deux grands types :

- La microscopie optique
- La microscopie électronique

2.2. La microscopie optique (MO)

Appelée aussi microscopie photonique. Elle consiste à grossir l'image optique d'un objet de petites dimensions en utilisant un microscope optique. Cet appareil utilise des lentilles optiques pour former l'image en contrôlant le faisceau lumineux et pour illuminer l'échantillon. Elle permet l'observation de la structure globale des cellules eucaryotes. Les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois (figure.1a).

2.2. La microscopie électronique (ME)

Un faisceau d'électrons est utilisé pour produire une image. L'objet est bombardé par un faisceau d'électrons. Le microscope électronique utilise des lentilles électrostatiques et des lentilles magnétiques pour former l'image. Le ME révèle l'utrastructure des cellules eucaryotes et permet une observation plus poussée de la structure procaryote. La longueur d'onde d'un faisceau d'électrons est plus courte que celle de la lumière résultant en une meilleur résolution, allant jusqu'à 2 millions fois (figure.1b).

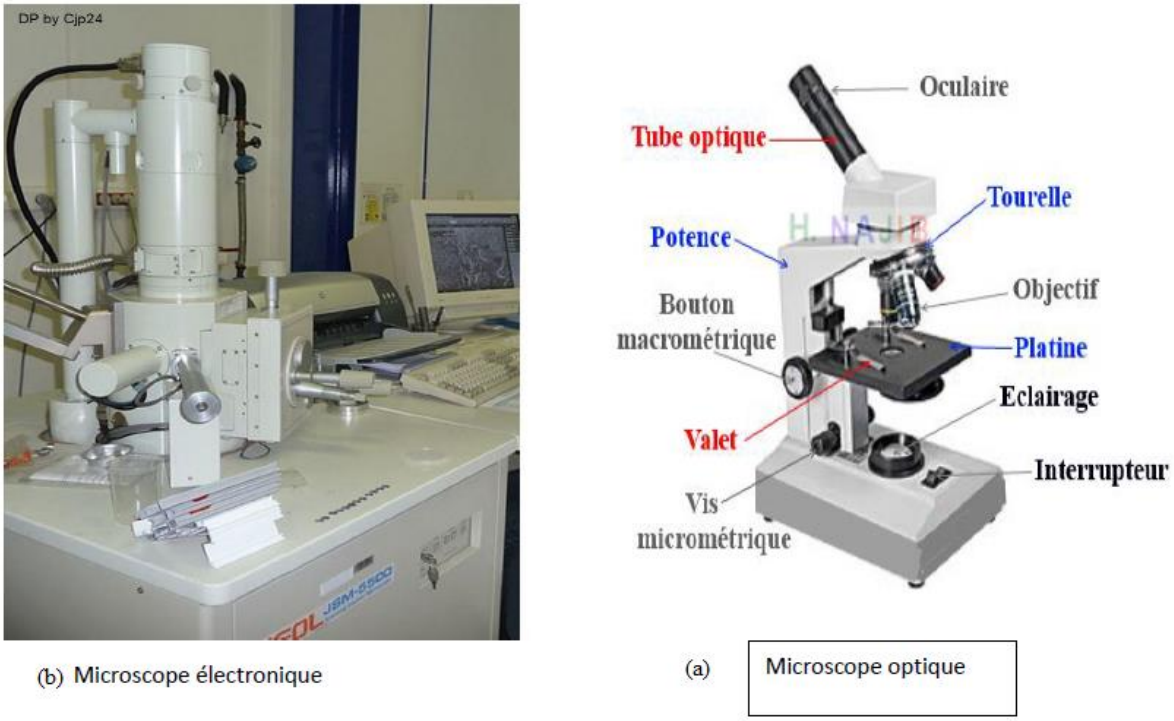


Figure.1. les différents types de microscopes.

On distingue, selon les types d'images, **les microscopes conventionnels (transmissions)**, dont la conception dérive naturellement de celle des microscopes photoniques, et **les microscopes à balayage** dont l'origine s'inspire des systèmes de télévision. Dans le premier cas, on éclaire avec une famille de lentilles condenseurs une zone relativement étendue de l'échantillon et un système optique composé de plusieurs lentilles après l'échantillon (lentilles objectif, intermédiaire, projectif) en donne une image agrandie ou un cliché de diffraction. Dans le second cas un système d'éclairement focalise une sonde primaire en une sonde incidente sur l'échantillon et il n'existe pas d'optique après l'échantillon. C'est un jeu approprié de détecteurs et spectromètres (pour l'analyse) qui recueillent les différents signaux consécutifs à l'interaction. L'image est obtenue au moyen d'un dispositif de balayage séquentiel de la sonde et d'une visualisation synchronisée des divers signaux recueillis.

2.2.3. Les différentes d'interactions électron/ matière pour MET/MEB

La figure.2 résume les différentes interactions électrons/matière dans MEB et MET et leurs applications.

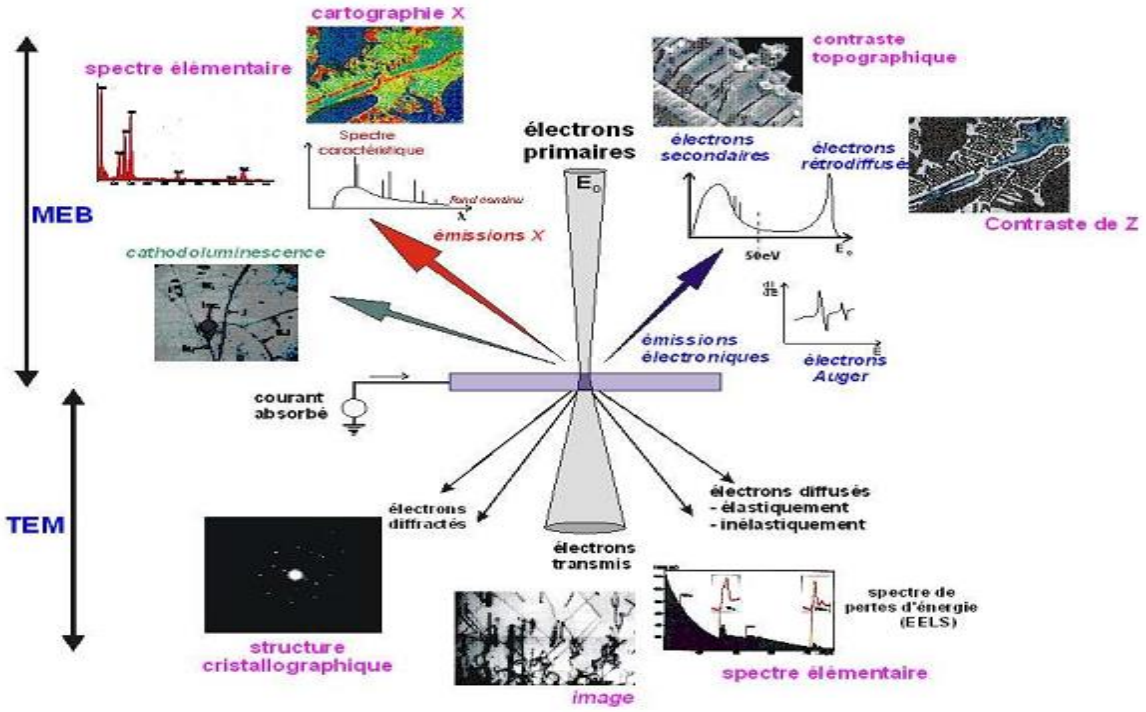


Figure.2 : Les différentes interactions électrons/matière dans MEB et MET.

2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

1. Définition

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

2. principe

Dans un Microscope Électronique à Balayage, un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié ci-contre. Les électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique.

L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

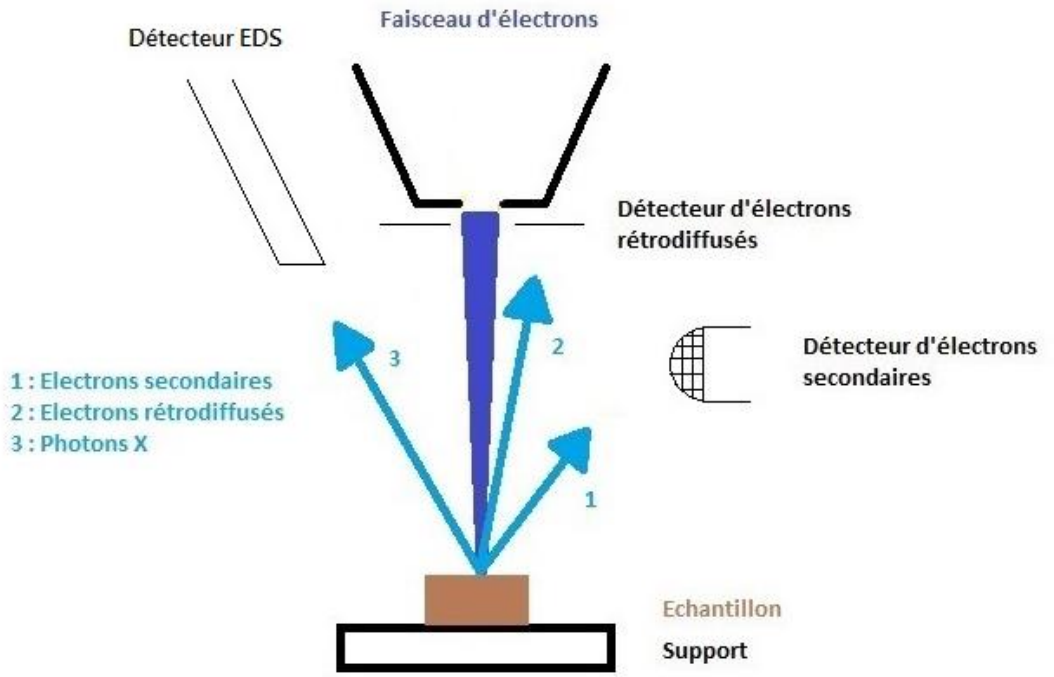


Schéma.1. principe de microscope électronique à balayage.

3. Appareillage

Comme le schématise la figure.1, un microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- une colonne maintenue sous un vide secondaire
- une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons.
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense
- une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.
- *ƒ* un diaphragme objectif
- *ƒ* un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage
- *ƒ* une platine porte-objet mobile
- des détecteurs
- *ƒ* un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage

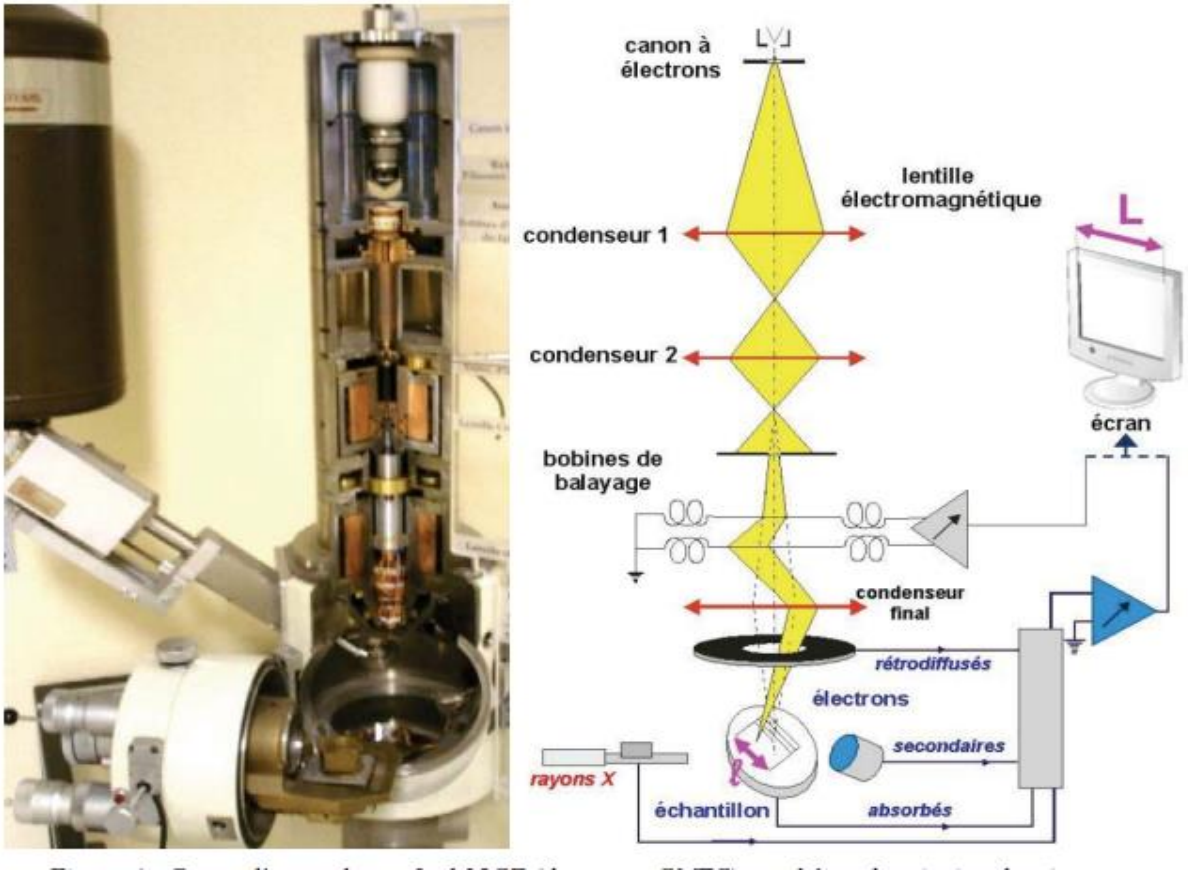


Figure .1 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage.

4. Les caractéristiques de microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'investigation de la surface d'échantillons massifs avec, pour principales caractéristiques :

- une grande résolution spatiale (de l'ordre du 1 nm)
- *ƒ* des possibilités de grandissements continus, de x10 à x100 000 et plus une très grande profondeur de champ : spectaculaire "effet de relief"
- une grande richesse d'information en imagerie
- la possibilité d'analyse chimique élémentaire
- *ƒ* peu ou pas de préparation d'échantillon mais l'échantillon est sous vide et soumis à un bombardement électronique ce qui peut poser un problème pour les échantillons fragiles ou isolants
- *ƒ* une simplicité d'utilisation
- *ƒ* un vaste domaine d'utilisation (de la métallurgie à la biologie)

5. Préparation des échantillons

L'utilisation d'un MEB en mode conventionnel (pression de l'ordre de 10^{-3} Pa) impose deux contraintes majeures aux échantillons à étudier : qu'ils soient conducteurs électriquement et qu'ils supportent la mise sous vide. Le grand avantage des échantillons métalliques est qu'ils répondent très généralement à ces deux contraintes. Il faut donc que la surface des échantillons à étudier soit conductrice, dans le cas contraire (présence d'oxydes, de revêtements de surface, …), il faudra les métalliser au préalable (figure.3).

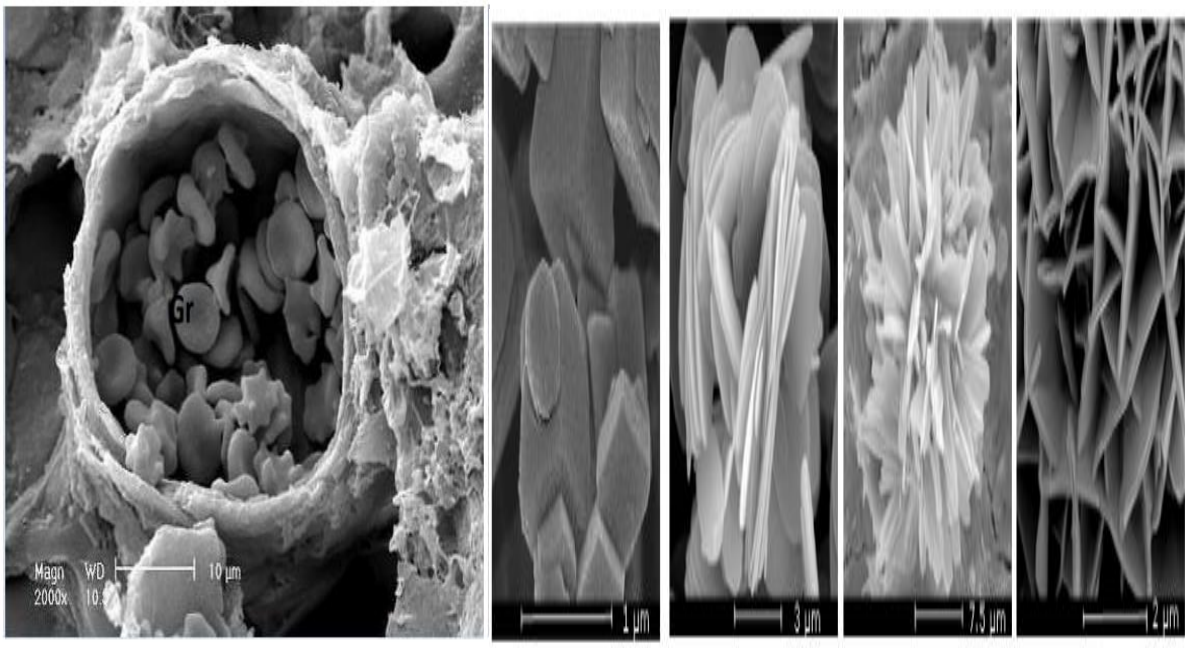
Figure.3: Photographie de l'étape de métallisation des argiles.

6. Application de la microscopie électronique à balayage (MEB)

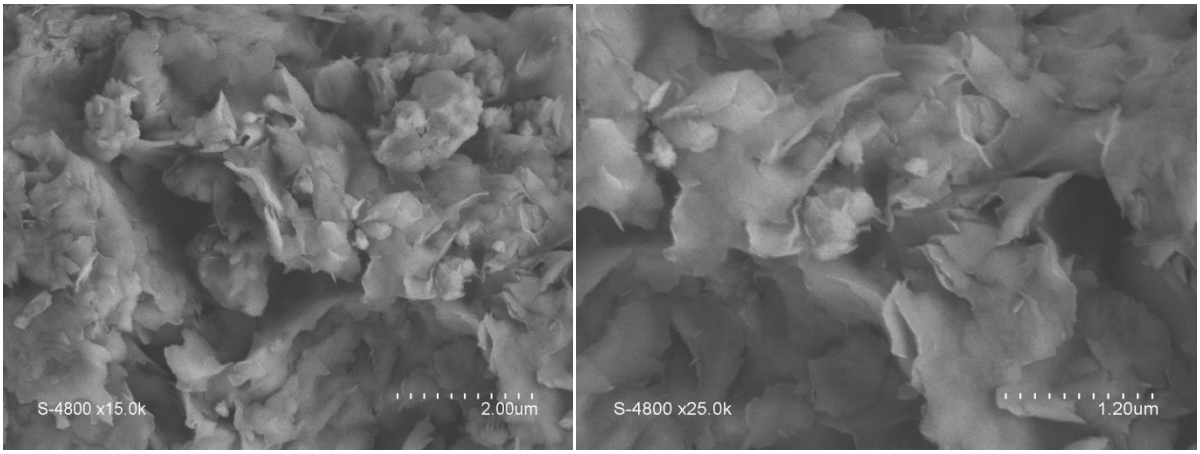
La Microélectronique et les nanotechnologies utilisent massivement le MEB comme outil d'observation. Les Sciences des matériaux ont recours au MEB pour étudier les microstructures de matériaux ainsi que leur surface de manière à mieux comprendre certaines propriétés physiques et mécaniques. La Biologie utilise également des MEB en plus des microscopes optiques traditionnels qui sont utilisés pour observer les cellules. Le MEB permet d'obtenir des images de micro-organismes comme des bactéries ou des virus. Il est également utilisé pour observer des détails de plantes ou d'insectes.

Exemples :

Images de vaisseaux sanguins Nanotube de carbone à différentes échelles



la structure lamellaire dans les argiles



2.2.2. Microscopie Electronique en transmission (MET)

A. Définition:

La microscopie électronique en transmission (ou MET, en anglais TEM pour Transmission Electron Microscopie) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique.

B. Principe :

On émet des électrons en chauffant un filament de Tungstène (ou cristal d´hexaboirure de lanthane). Ces électrons sont ensuite accélérés à l´aide d'une tension comprise entre 200 et 1000 kV (1000 kV pour les plus onéreux). Une fois le vide fait dans la cellule, on fait passer le faisceau d´électrons au travers d´un échantillon d´environ 3 mm de diamètre et d´épaisseur inférieure à 20 nanomètres. Puis ce faisceau est focalisé à l´aide de lentilles magnétiques vers l´écran ou la plaque photographique (figure.3).

La résolution limite d'un microscope fonctionnant avec un rayonnement électromagnétique s'écrit: $\mathbf{D = 0.61\lambda/n\sin\theta}$

λ longueur du rayonnement, θ angle d'ouverture de la lentille objectif, n indice du milieu entre objet et objectif. λ pour un faisceau de 200kV = 0.0025nm

Mais la meilleure résolution pour un microscope de 200kV n'est que de 0.18nm à cause des aberrations de la lentille objective.

La MET fonctionne classiquement avec un faisceau « large » et fixe. Mais il est également possible d'utiliser des petits faisceaux (<1nm), en sonde fixe (par exemple pour faire de l'EDX locale) ou en balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy).

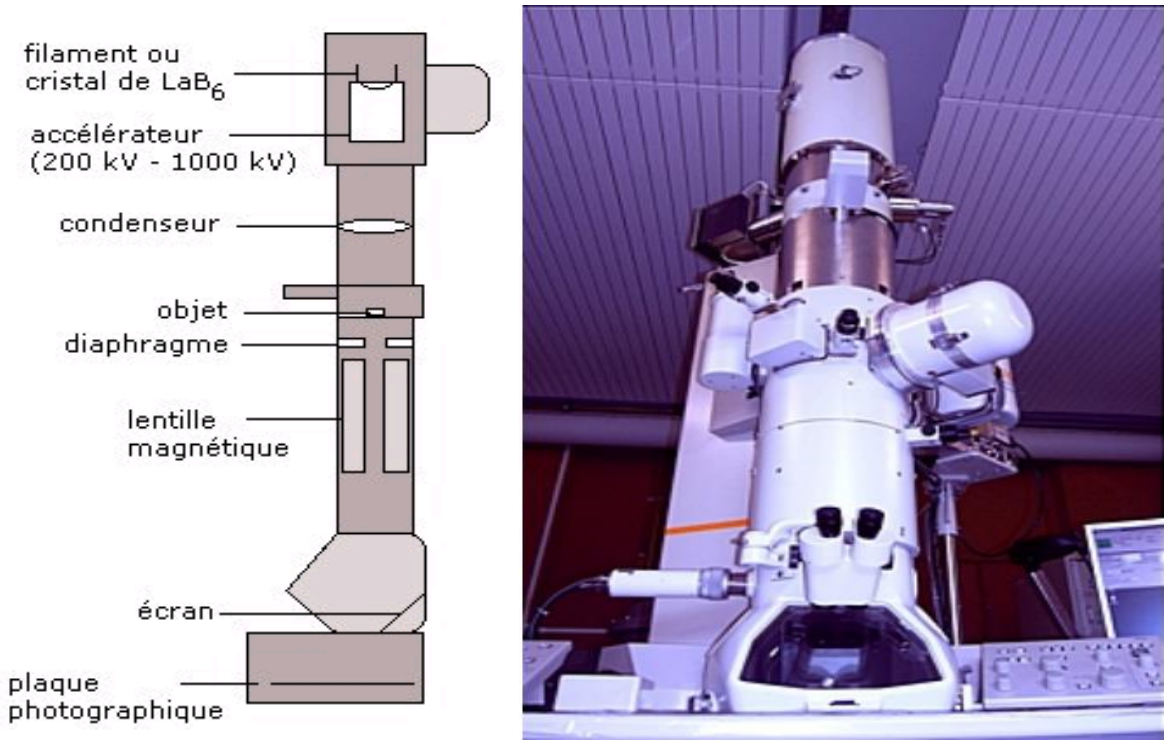


Figure.3. Schéma d'un M.E.T.

C. Quelques caractéristiques de la MET:

- Très bonne résolution (atomique)
- Large gamme de grandissement (2000 à 1.5M)
- Origine du contraste : contraste de diffraction
- Préparation des objets longue et complexe (épaisseur<300nm)
- Technique destructive
- Petits volumes sondés (quelques mm2´épaisseur)

D. Appareillage :

Un microscope électronique en transmission se compose :

- D'un système de pompes à vide ;
- D'un système de refroidissement à azote ;
- D'un canon à électron composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons ;
- D'une colonne optique électronique contenant les lentilles magnétiques et les diaphragmes ;
- D'un porte échantillon ;
- D'un détecteur d'électrons ;
- Éventuellement d'autres éléments électroniques de mesure.

Schéma d'un MET.

E. Les différents modes d'utilisation

Il existe plusieurs modes d'utilisation en microscopie électronique en transmission :

- ❖ Le mode image
- ❖ Le mode diffraction
- ❖ La haute résolution.

• Le mode image

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. Du fait de la très faible longueur d'onde associée aux électrons accélérés, la résolution (distance entre deux points) en imagerie électronique est beaucoup plus grande qu'en imagerie optique. Les électrons traversant des zones de matière de faible densité ou de densité

nulle sont transmis en droite ligne et forme les parties claires de l'image (dans le plan image). Les électrons rencontrant de la matière plus dense sont déviés et absorbés pour partie par le diaphragme de contraste, formant ainsi les parties sombres de l'image. Ainsi l'image se construit en contrastes blanc/noir correspondant parfaitement aux différentes densités de l'échantillon. Les matériaux de numéro atomique élevé apparaissent sombres. Les matériaux cristallins seront plus sombres que les amorphes. La figure.4 illustre une image des mitochondries observée par MET.

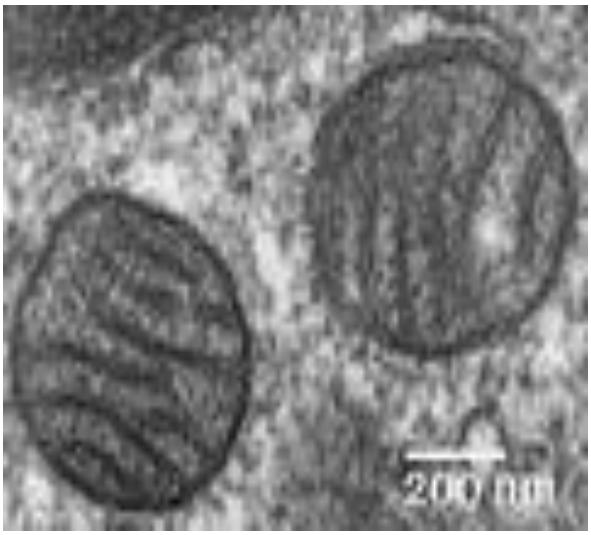


Figure.4. Image de cellules pulmonaires montrant des mitochondries.

- **Le mode diffraction**

Le mode diffraction. Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. En se positionnant cette fois dans le plan focal de la lentille objectif et non plus dans le plan image. Lorsque le faisceau traverse un échantillon cristallin, cela donne lieu au phénomène de diffraction. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce aux lentilles magnétiques. La figure.5 illustre l'image de diffraction du faisceau par un échantillon cristallin.

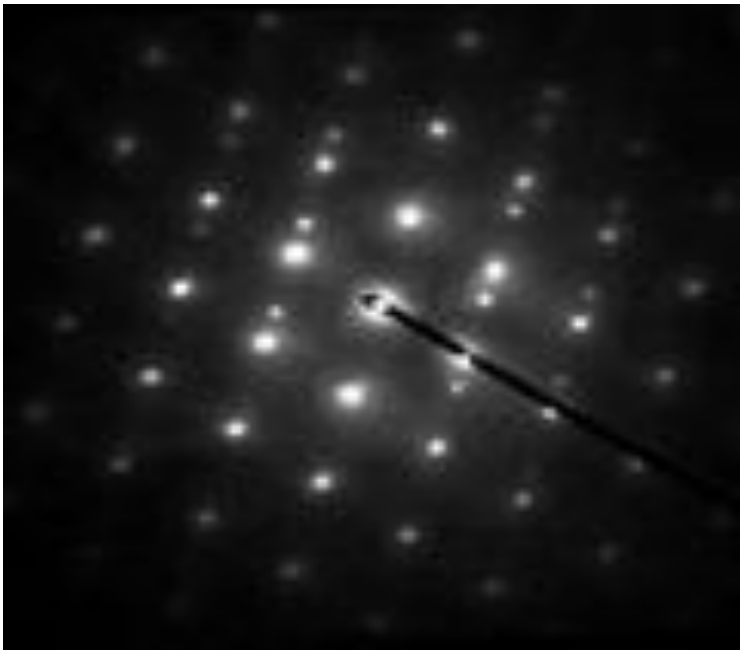


Figure.5. Cliché de diffraction d'austénite.

- **En haute résolution**

On fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entrer les deux). Une image Haute Résolution est une simple photographie où les points blancs (ou noirs) sont des atomes. Ces images, après traitements, nous permettent tout de même de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...) (figure.6). L´observation en microscopie électronique en transmission repose donc sur ces interactions entre l'échantillon et les électrons.

Figure.6. Image montrant des dislocations.

F. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres. Suivant l'utilisation que l'on fait du MET (biologie ou science des matériaux), la technique de préparation des échantillons diffère.

G. Les applications de MET

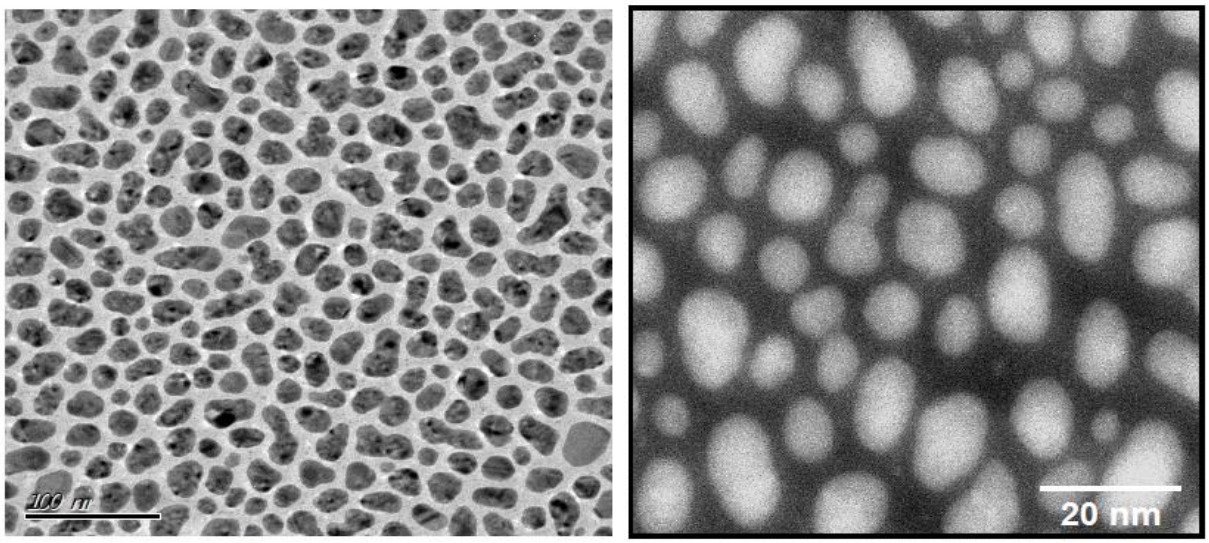
Le grossissement maximal d'un microscope électronique en transmission peut atteindre des valeurs extrêmement élevées, souvent de l'ordre de plusieurs centaines de milliers à un million de fois. Le MET est un instrument puissant et complexe, essentiel dans la recherche en biologie, en sciences des matériaux et dans d'autres domaines où une résolution extrêmement élevée est nécessaire pour l'observation et l'analyse.

- Tomographie électronique en transmission (TEM) : reconstruction tridimensionnelle de structures à partir de coupes sériées.
- Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) : combine les avantages de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique en transmission.
- Biologie cellulaire : le MET est largement utilisé pour étudier la structure interne des cellules et des organites. Par exemple, il permet d'observer en détail les mitochondries, le réticulum endoplasmique, et d'autres composants cellulaires.
- Science des matériaux : dans ce domaine, le MET est essentiel pour l'analyse des structures cristallines, la caractérisation des nanostructures, l'étude des défauts de cristallinité, et l'observation des propriétés des matériaux à l'échelle atomique.
- Chimie : le MET peut être utilisé pour étudier la distribution des éléments dans des échantillons chimiques, permettant ainsi une caractérisation détaillée de la composition chimique des matériaux.
- Recherche en nanotechnologie : le MET joue un rôle crucial dans le développement et la caractérisation des nanomatériaux en permettant l'observation de leurs structures à l'échelle nanométrique.
- Étude des virus et des bactéries : le MET est utilisé pour examiner la structure de virus, bactéries et autres agents pathogènes à une résolution extrêmement élevée.

- ❖ Géologie : l'étude des minéraux, des cristaux et des roches bénéficie grandement du MET, qui permet d'analyser la structure et la composition des échantillons géologiques.
- ❖ Recherche en physique : en physique des matériaux, le MET est utilisé pour observer et étudier les propriétés électroniques des matériaux, ainsi que pour explorer des phénomènes tels que la diffusion élastique et inélastique des électrons.

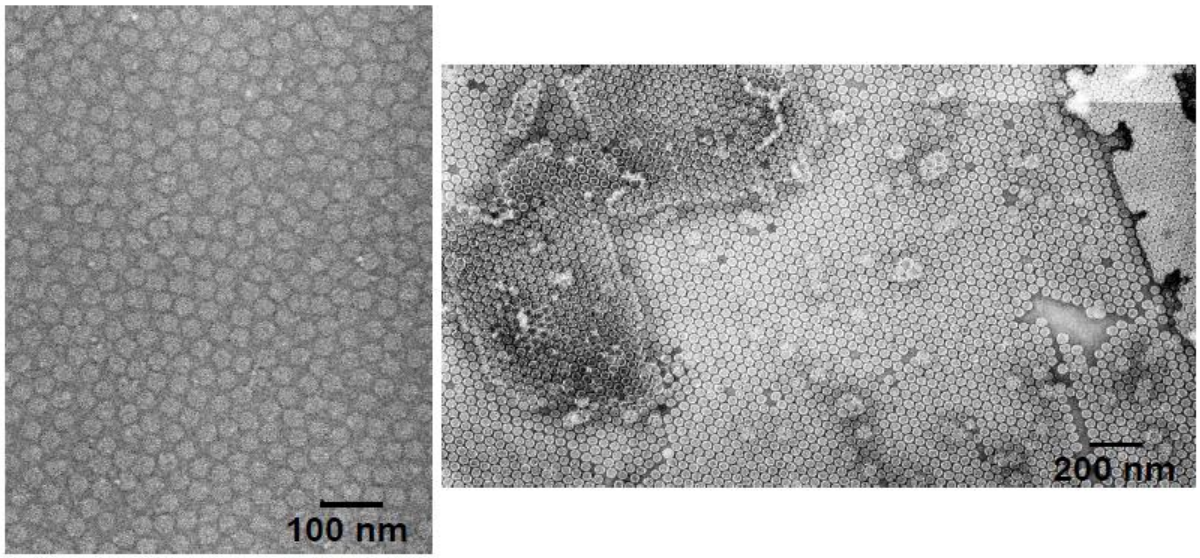
Exemples d'applications de MET sur les nanostructures :

1. **Nanoparticules d'argent déposées sur carbone amorphe**



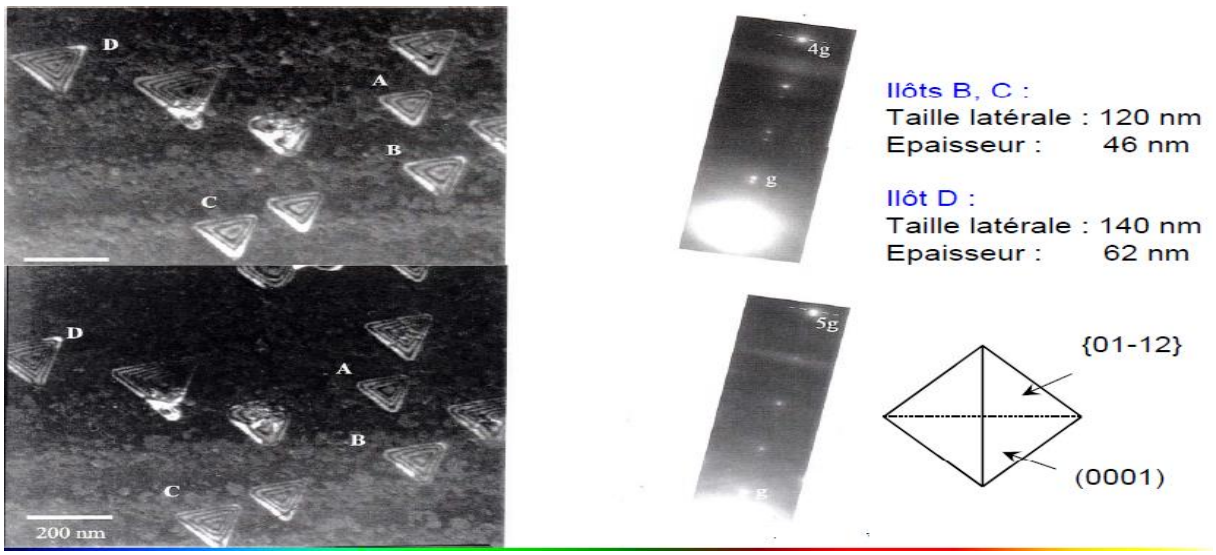
Champ clair Champ sombre

2. **Virus de rabougrissement du plant de tomate (TBSV)**

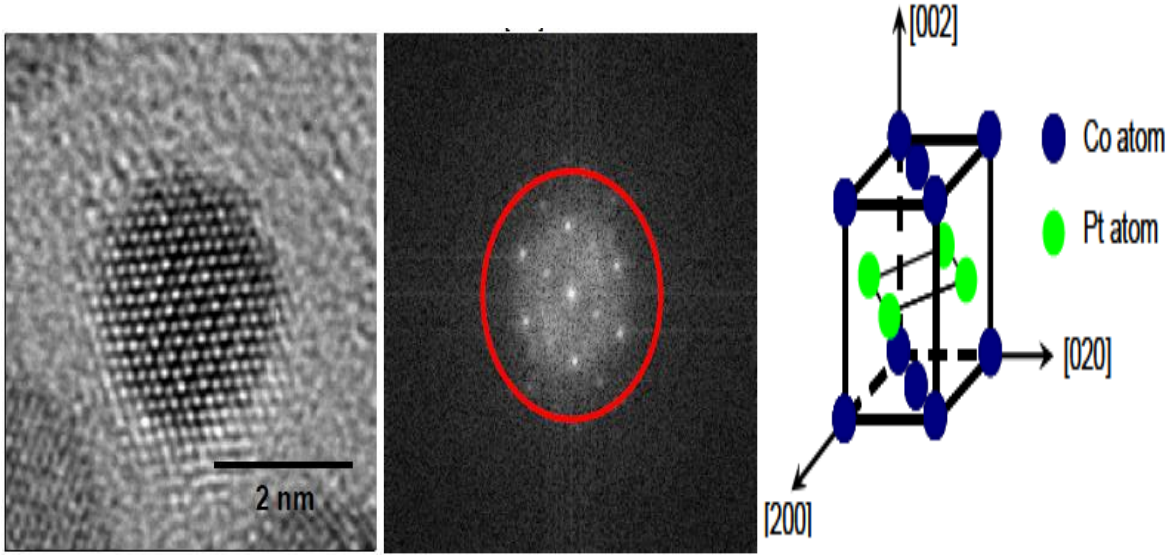


Contraste brut Contraste en coloration négative à l'acétate d'uranyl

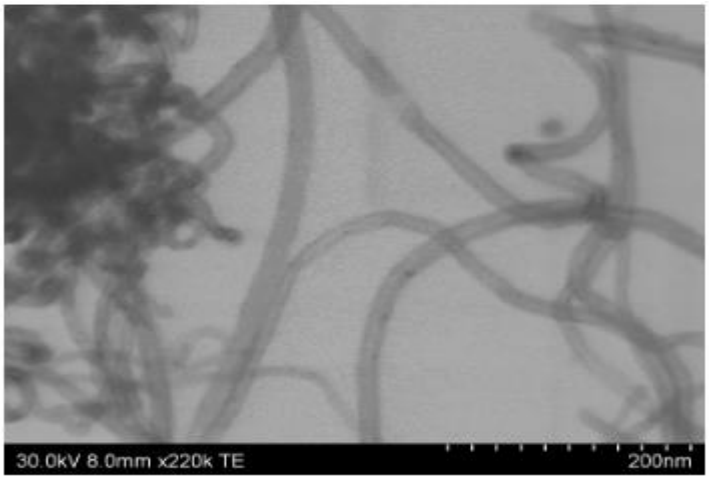
3. **Détermination de la morphologie d'ilots de $LiNbO_3$ épitaxies sur Al_2O_3**



4. Imagerie de structures ordonnées : Alliage $CoPt_2$



5. Nanotubes de carbone



Références bibliographiques

1- ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, Francis Rouessac , Annick Rouessac, Daniel Cruché, 2004.

2- SPECTROMETRIC IDENTIFECATION OF ORGANIC COMPOUNDS, Ed De Boeck, R.M. Silverstein, 2005.

3- SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE *TOME 1, Maurice Pinta, 1971.*

4- METHODE D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUES EN CHIMIE ORGANIQUE, Smain Hocine, 2017.

5- J-J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et radiocristallographie, 3ème édition, 2006.

6- Transmission Electron Microscopy: physicsand Image Formation and Microanalysis L. Reimer, 4èmeédition, Springer seriesin Optical Science, Berlin (1997).