

UNIVERSITE PARIS-SACLAY

U.F.R DE PHARMACIE

DFCSP2

UE5-C Sciences Analytiques

METHODES SPECTRALES

Travaux pratiques 2024-2025

Les manipulations démarrent dans les salles **4316 (HM3)** pour la **séance 1** et **4322 (HM3)** pour la **séance 2**, par **groupe de 12 étudiants** (voir planning page 5)

Il est impératif d'avoir Lu et préparé les séances de TP

MATERIEL NECESSAIRE

Obligatoirement :

- Une blouse en coton
- Une paire de lunettes de sécurité
- Une spatule
- Une propipette
- Une calculatrice

Il est conseillé aux étudiants portant des lunettes de vue d'avoir en plus une paire de sur-lunettes de protection, avec protection latérale vis-à-vis d'éventuelles projections).

En cas d'absence justifiée l'étudiant doit obligatoirement fournir un justificatif en deux exemplaires : le premier doit être déposé à la scolarité et le deuxième doit être directement donné à Mme Sana TFAILI, HM1, 4^{ème} étage, bureau 4242.

PERSONNEL INTERVENANT DANS LES TRAVAUX PRATIQUES

Enseignant responsable des TP UE5 C:

Ali TFAYLI : ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr

Enseignants intervenant dans les TP UE5 C:

Joudi BAKAR
Eric CAUDRON
Antoine DOWEK
Bertrand FOURNIER
Sandrine GEIGER
Athéna KASSELOURI
Laetitia LE
François-Xavier LEGRAND

Isabelle LE POTIER
Danielle LIBONG
Ghozlène MEKHLOUFI
Rime MICHAEL JUBELI
Sana TFAILI
Thierry MILCENT
Jiangyan ZHOU
Tristan GIRAU

SOMMAIRE

| | Page |
|--|------|
| Introduction | 3 |
| Rappel sur le paracétamol..... | 7 |
| Séance 1 : spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet (uv) et le visible | 8 |
| Séance1.i : Rappel théorique et approche instrumentale | 9 |
| Séance2.i : Rappel théorique et approche instrumentale | 30 |
| Séance2.ii : Identification d'une matière première (paracétamol), et recherche d'une fonction spécifique d'un composé organique par spectroscopie IR..... | 52 |
| Séance2.iii : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE : application a la détermination de la teneur en cuivre dans une matière première (acide ascorbique)..... | 63 |

Introduction

Les travaux pratiques comportent **2 séances (ED-Démonstration + TP)** chacune, en relation avec une partie du cours du Pr. A.TFAYLI.

La partie ED-Démonstration permet de renforcer la compréhension théorique des notions déjà acquises en cours sur les spectrométries d'absorption UV/visible, d'absorption infrarouge (IR) et d'absorption atomique (SAA).

La partie TP porte sur un exemple d'utilisation de ces spectrométries sur une matière première pure (le paracétamol) :

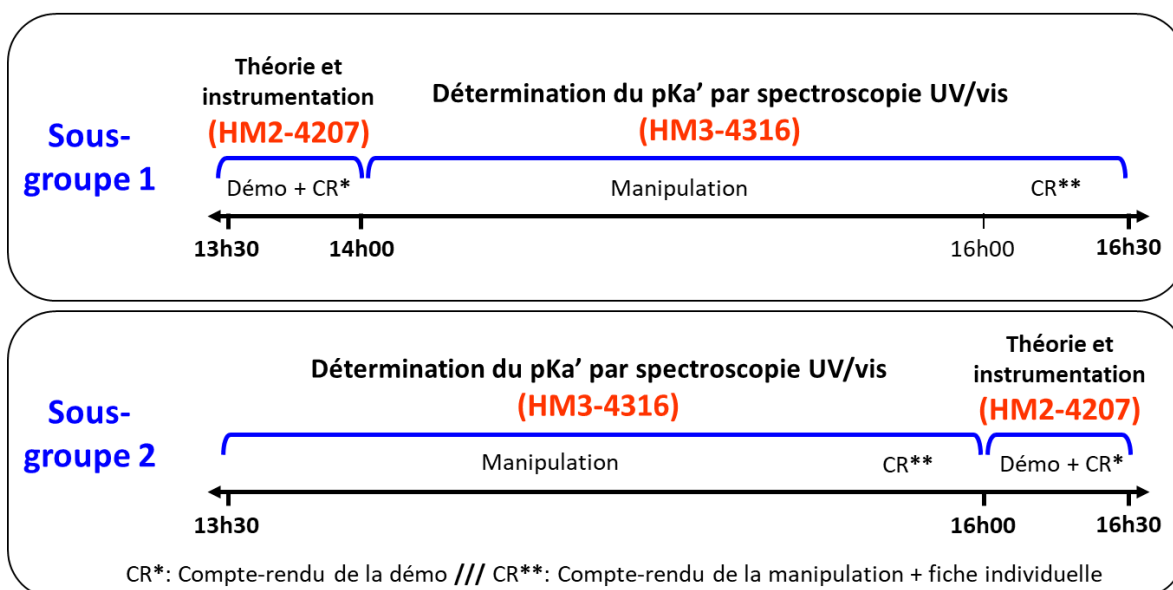
- En spectrophotométrie UV/Vis, l'exemple d'utilisation porte sur la détermination du pK_a' d'une solution de paracétamol.
 - En spectroscopie IR, le premier exemple porte sur l'identification d'une matière première (paracétamol). La deuxième repose sur la recherche d'une fonction spécifique d'un composé organique.
 - Application à la détermination de la teneur en cuivre dans une matière première (acide ascorbique)
- **1^{ère} séance (Salle 4316) :**

Spectrométrie d'absorption dans l'UV/ visible. Elle est composée de :

- Un ED - Démo de 30 minutes : compte-rendu individuel (distribué au début de la séance).
- Une manipulation de 2h30 : compte-rendu (par binôme).

Les étudiants sont répartis en **2 sous-groupes** de 6. Le déroulement de la 1^{ère} séance suit le schéma ci-dessous.

TP 1



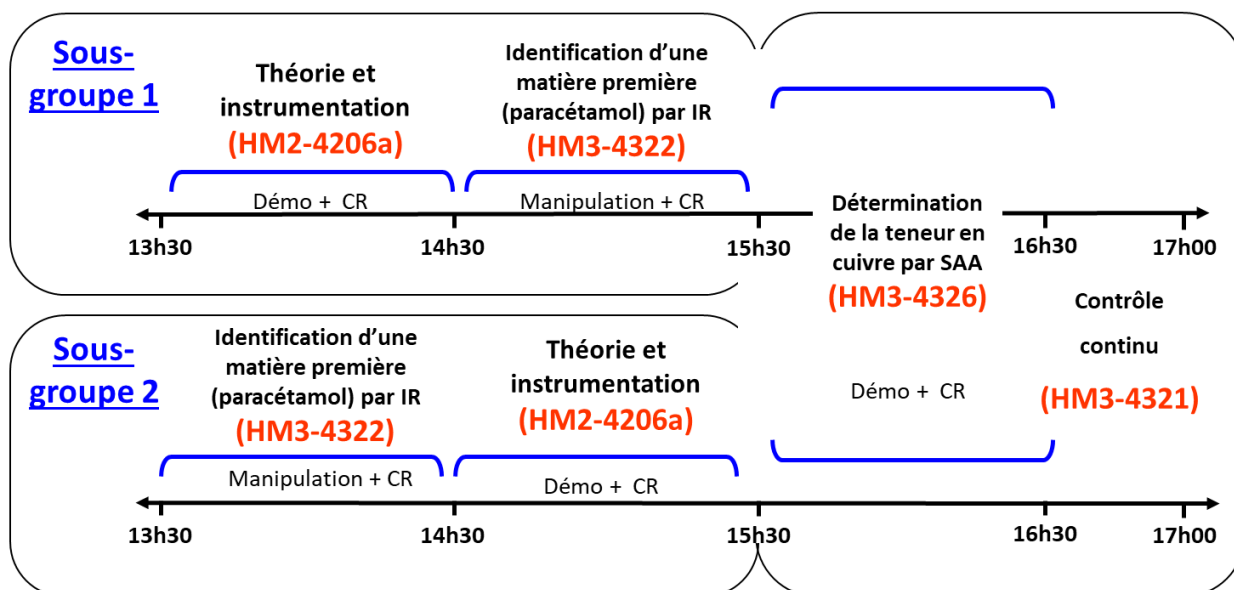
- 2^{ème} séance (Salle 4322) :

Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge (IR) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Elle est composée de :

- Un ED - Démo de 55 minutes : compte rendu individuel (distribué au début de la séance).
- Une manipulation de 55 minutes en IR : compte rendu (par binôme)
- Un ED de 55 minutes en SAA en remplacement de la partie expérimentale (situation sanitaire actuelle) + compte rendu (distribués au début de la séance).
- Un contrôle continu sur e-campus.

Les étudiants sont répartis en **2 sous-groupes** de 6. Le déroulement de la 2^{ème} séance suit le schéma ci-dessous.

TP 2



| | | 5C | | | | | | | | | | | |
|------------|--|------|------|---------|-------|------|-----------|---------|----------|----------|-----|-----|------|
| | | TP | | | | | | ED | | | | | |
| | | 4207 | | 4316 | 4206a | | 4322-4326 | | 1405 | | | | |
| | | S1 | | physiuv | pKa | S2 | | phys/IR | IR-SAA | (1) | (2) | (1) | (2) |
| | | Gr. | Ens. | Ens. | Gr. | Ens. | Ens. | Gr. | Gr. | Ens. | Gr. | Gr. | Ens. |
| Wed 2 Oct | | | | | | | | | | | | | |
| Thu 3 Oct | | 6a | | | 6b | | | | | ED UE 5C | | | |
| Fri 4 Oct | | 6b | | | 6a | | | | | Séance 1 | | | |
| Mon 7 Oct | | 8a | | | 8b | | | | 3 | 4 | | | |
| Tue 8 Oct | | 8b | | | 8a | | | | 6 | 5 | | | |
| Wed 9 Oct | | 1a | | | 1b | | | | 8 | 7 | | | |
| Thu 10 Oct | | 1b | | | 1a | | | | 11 | 12 | | | |
| Fri 11 Oct | | | | | | | | | 2 | 1 | | | |
| Mon 14 Oct | | | | | | | | | 10 | 9 | | | |
| Tue 15 Oct | | 5a | | | 5b | | | | | | | | |
| Wed 16 Oct | | 5b | | | 5a | | | | | | | | |
| Thu 17 Oct | | 12a | | | 12b | | | | | | | | |
| Fri 18 Oct | | 12b | | | 12a | | | | | | | | |
| Mon 21 Oct | | | | | | | | | 13 | | | | |
| Tue 22 Oct | | 2a | | | 2b | | | | | | | | |
| Wed 23 Oct | | 2b | | | 2a | | | | | | | | |
| Thu 24 Oct | | 4a | | | 4b | | | | | | | | |
| Fri 25 Oct | | 4b | | | 4a | | | | | | | | |
| Mon 28 Oct | | 3a | | | 3b | | | | | | | | |
| Tue 29 Oct | | 3b | | | 3a | | | | Séance 2 | | | | |
| Wed 30 Oct | | | | | | | | | 11 | 12 | | | |
| Thu 31 Oct | | | | | | | | | 7 | 8 | | | |
| Fri 1 Nov | | | | | | | | | | | | | |
| Mon 4 Nov | | 9a | | | 9b | | | | 4 | 3 | | | |
| Tue 5 Nov | | 9b | | | 9a | | | | 6 | 5 | | | |
| Wed 6 Nov | | | | | | | | | 9 | 10 | | | |
| Thu 7 Nov | | 7a | | | 7b | | | | 2 | 1 | | | |
| Fri 8 Nov | | 7b | | | 7a | | | | | | | | |
| Mon 11 Nov | | | | | | | | | | | | | |
| Tue 12 Nov | | 10a | | | 10b | | | | | | | | |
| Wed 13 Nov | | 10b | | | 10a | | | | | | | | |
| Thu 14 Nov | | 11a | | | 11b | | | | 13 | | | | |
| Fri 15 Nov | | 11b | | | 11a | | | | | | | | |
| Mon 18 Nov | | | | | | | | | | | | | |
| Tue 19 Nov | | 13a | | | 13b | | | | | | | | |
| Wed 20 Nov | | | | | | | | | | | | | |

| | | 5C | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|------------|------|------|----------|------------|------|-----------|-----|---------|---------------|---------|------|-----|------|
| | | TP | | | | | | ED | | | | | | | |
| | | 4207 | | 4316 | | 4206a | | 4322-4326 | | 1405 | | | | | |
| | | S1 phys/vv | | pKa | | S2 phys/IR | | IR-SAA | | (1) (2) | | (1) (2) | | | |
| | | Gr. | Ens. | Ens. | Gr. | Ens. | Ens. | Gr. | Gr. | Ens. | Gr. | Gr. | Ens. | Gr. | Ens. |
| Thu 21 Nov | | 13b | | | 13a | | | | | | | | | | |
| Fri 22 Nov | | | | | | | | | | | | | | | |
| matin | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mon 25 Nov | | 14/17/18 | | | 14/17/18 | | | | | | | | | | |
| Tue 26 Nov | | 15/16 | | | 15/16 | | | | | | | | | | |
| Wed 27 Nov | | | | | | | | | | | | | | | |
| Thu 28 Nov | | | | | | | | | | | | | | | |
| matin | | | | | | | | | R | | (10h45-12h15) | | | | |
| Fri 29 Nov | | | | | | | | | | | (salle 0413) | | | | |
| matin | | | | | | | | | R | | (10h45-12h15) | | | | |
| Mon 2 Dec | | | | | | | | | | | (salle 0413) | | | | |
| matin (9h-12h30) | | 14/17/18 | | | | | | | | | | | | | |
| Mon 9 Dec | | | | | | | | | | | | | | | |
| matin (9h-12h30) | | | | | 15/16 | | | | | | | | | | |
| Tue 10 Dec | | | | | | | | | | | | | | | |

Rappel sur le paracétamol

Le paracétamol est un analgésique et antipyrétique bien connu, contenu dans les spécialités DOLIPRANE®, DAFALGAN®, EFFERALGAN®. Cette molécule absorbe dans l'Ultra-Violet ; sa formule est donnée dans la figure 01 et sa masse molaire est de $151,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il s'agit d'un acide faible, en raison de l'existence d'un groupement phénol.

Extrait de la monographie Paracétamol de la Pharmacopée européenne

PARACETAMOL Paracetamololum

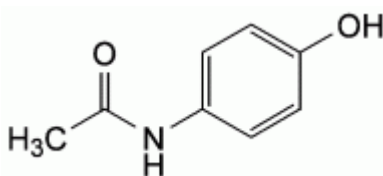


Figure 01

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$

M_r 151,2

[103-90-2]

DÉFINITION

N-(4-Hydroxyphényl)acétamide.

Teneur : 99,0 pour cent à 101,0 pour cent (substance desséchée).

CARACTÈRES

Aspect : poudre cristalline, ► blanche ou sensiblement blanche ◄.

Solubilité : assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, très peu soluble dans le chlorure de méthylène.

IDENTIFICATION

Première identification : A,C.

Seconde identification : A,B, D, E.

A. Point de fusion : 168°C à 172°C .

C. Spectrophotométrie d'absorption dans l'infrarouge

METAUX LOURDS : au maximum 20 ppm

Dissolvez 1,0 g de paracétamol dans un mélange de 15 volumes d'eau R et de 85 volumes d'acétone R, puis complétez à 20 ml avec le même mélange de solvants. 12 mL de la solution satisfont à l'essai limite B. Préparez le témoin avec une solution à 1 ppm de plomb (Pb) obtenue par dilution de la solution à 100 ppm de plomb (Pb) R avec un mélange de 15 volumes d'eau R et de 85 volumes d'acétones R

Séance 1 : SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET (UV) ET LE VISIBLE

(HM3 - 4316)

Séance1.i : Rappel théorique et approche instrumentale

Responsable :

Sandrine GEIGER :

sandrine.geiger@universite-paris-saclay.fr

Séance1.ii : Détermination du pK_A' par spectrométrie
d'absorption UV/vis

Responsable :

Ali TFAYLI :

ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr

Séance1.i : Rappel théorique et approche instrumentale

I. PRINCIPES DE BASE

L'énergie d'un atome est une énergie exclusivement électronique. En revanche, dans le cas d'une molécule, l'énergie totale quantifiée est égale à la somme :

$$E_T = E_{EL} + E_V + E_R$$

E_{EL} = L'énergie électronique

E_V = L'énergie de vibration

E_R = L'énergie de rotation

} Avec $E_{EL} \gg E_V \gg E_R$

Rem : l'énergie de translation n'étant pas quantifiée.

L'énergie électronique est l'énergie la plus importante de l'énergie totale de la molécule (Figure 2). L'énergie absorbée dans le domaine spectral UV-visible (200-800 nm) provoque des transitions entre divers niveaux électroniques (ex: $E_0 \rightarrow E_1$). Les transitions de vibration (ex: $v_1 \rightarrow v_2$) et de rotation (ex: $R_1 \rightarrow R_2$) correspondent à l'énergie absorbée dans la région infra-rouge, mais aussi dans l'UV-visible. Dans ce dernier cas, il s'agit de sous niveaux par rapport aux niveaux électroniques.

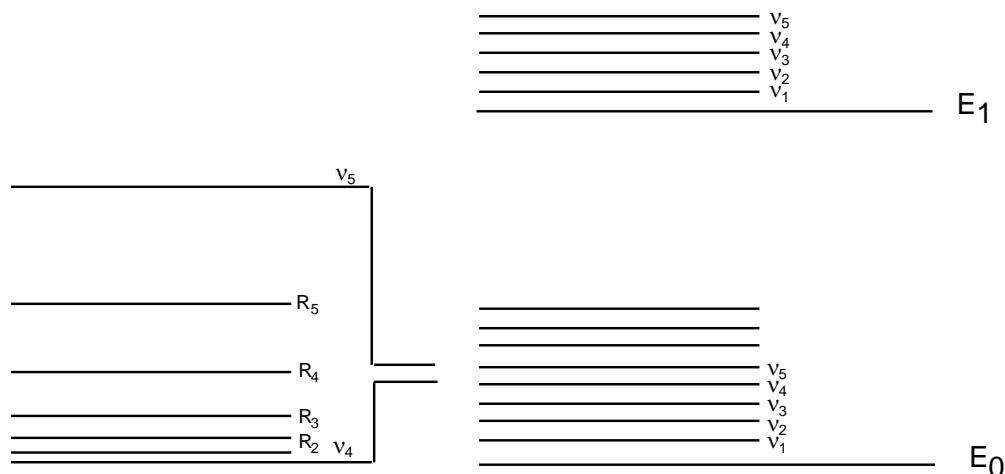


Figure 02 : Niveaux énergétiques théoriques d'une molécule; E_0, E_1 : énergie électronique, hv_1, hv_2, hv_3 : énergie de vibration, R_1, R_2 : énergie de rotation

Le spectre ultra-violet et visible ou spectre électronique est une courbe traduisant la variation d'absorption d'énergie d'une molécule soumise aux rayonnements UV ou visibles. Pour un atome, ce spectre correspond à une raie (transition $E_0 \rightarrow E_1$), pour un ensemble d'atomes (pour lesquels nous avons un grand nombre de transitions très proches les unes des autres) nous obtenons un spectre de bande.

Sur la Figure 03 est reporté le domaine spectral correspondant aux rayonnements ultra-violet et visible.

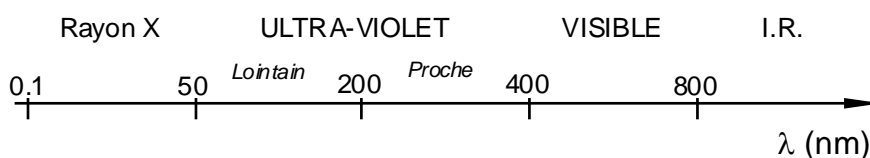


Figure 03 : Domaines spectraux.

L'ultra-violet lointain (50-200nm) n'est pas utilisé en pratique : l'énergie est trop importante et peut provoquer la destruction de nombreuses molécules. De plus tous les solvants sont opaques dans ce domaine. Les spectres électroniques en solution sont donc enregistrés, en pratique, entre 200 et 800nm. Dans le domaine du proche UV (200-400nm) le verre est opaque et l'utilisation des cuves en quartz est nécessaire. Dans le domaine du visible (400-800nm) l'énergie est faible et l'utilisation des cuves en verre est suffisante.

II. ABSORBANCE ET ANALYSE QUANTITATIVE

La spectroscopie électronique ne suffit pas, à elle seule, pour l'identification d'un composé. Elle doit être complétée par la spectrophotométrie infra-rouge, la spectrométrie de masse ou la spectrométrie de résonance magnétique.

Pour un solvant donné, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et le coefficient d'absorption à cette longueur d'onde (ϵ_{\max}) sont caractéristiques du composé (figure 04).

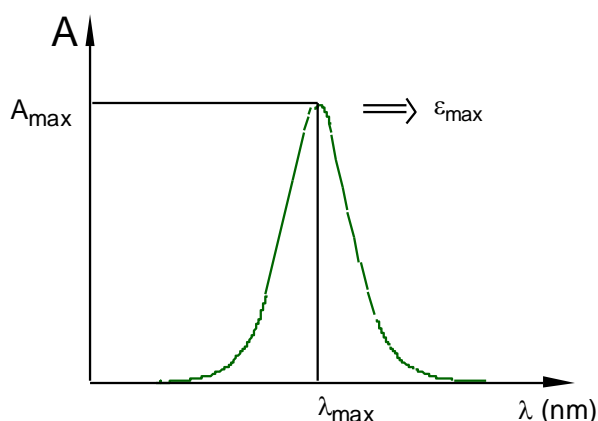


Figure 04 : Caractéristiques d'un spectre électronique d'absorption

II.a. Loi de BEER-LAMBERT :

L'analyse quantitative est basée sur la **loi de Beer-Lambert** qui relie l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux qu'elle traverse.

Cette loi établit donc une **proportionnalité** entre la **concentration** d'une entité chimique en solution, la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution et l'absorbance de celle-ci (qui, à concentration et longueur de trajets constants, varie en fonction de la longueur d'onde, figure 04).

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . (figure 05)

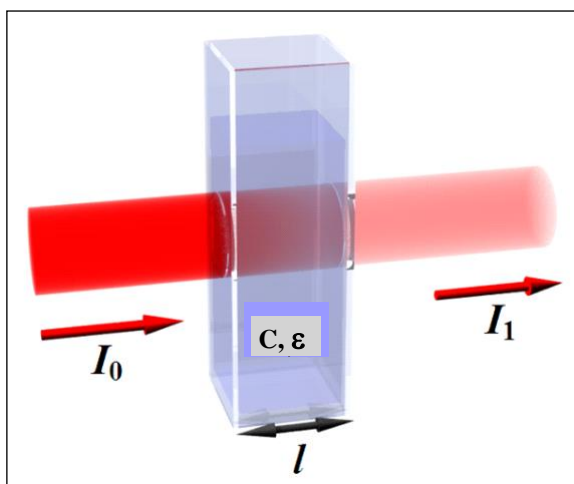


Figure 05 : Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux ($I < I_0$) traversant un milieu d'épaisseur l avec un coefficient d'absorption ϵ et une concentration C

La loi de Beer-Lambert peut s'exprimer ainsi :

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon l C} \quad (1)$$

On définit l'**absorbance** de la solution comme :

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon l C \quad (2)$$

Cette équation est très utile pour la chimie analytique. En effet, si l et ϵ sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite de la quantité de lumière qu'elle transmet.

On définit également la **transmittance** comme :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ c'est-à-dire que } A = -\log T \quad (3)$$

- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).
- C est la concentration de la solution.
- ϵ est le coefficient d'absorption ou absorptivité,
 - spécifique (exprimé en $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) si C est en g/L
 - molaire (exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) si C est M
 - noté si C est en g/100mL et $l = 1cm$ (spécificité pharmaceutique).

N.B. Le coefficient d'absorption ϵ est fonction de la longueur d'onde (λ) (cf. Figure 04). Pour la plupart des composés, la loi de BEER-LAMBERT est valable seulement dans les cas des concentrations faibles ($C < 10^{-4}$ M).

II.b. Additivité de l'absorbance

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

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\epsilon_{\lambda,i}, l, C_i) \quad (4)$$

L'absorbance des solutions est déterminée en utilisant un **spectrophotomètre** préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

D'autres écritures des paramètres de spectrophotométrie existent, par exemple dans la pharmacopée européenne :

Extrait du paragraphe : *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible dans le chapitre méthodes Analytiques de la Pharmacopée Européenne*

En l'absence d'autres facteurs physico-chimiques, l'absorbance (A) est proportionnelle à l'épaisseur (b) de la couche traversée et à la concentration (c) de la substance dissoute, en accord avec l'équation :

$$A = \epsilon cb$$

ϵ = absorbance molaire, si b est exprimé en centimètres et c en moles par litre

L'expression $A_{1\text{ cm}}^{\text{1 pour cent}}$ représentant l'absorbance spécifique d'une substance dissoute, se rapporte à l'absorbance d'une solution à 10 g/l sous une épaisseur de 1 cm à une longueur d'onde déterminée d'où :

$$A_{1\text{ cm}}^{\text{1 pour cent}} = \frac{10\epsilon}{M_r}$$

Sauf indication contraire, mesurez l'absorbance à la longueur d'onde prescrite sous une épaisseur de 1 cm. Sauf indication contraire, effectuez les mesures par rapport au même solvant ou au même mélange de solvants. L'absorbance du solvant, mesurée par rapport à l'air et à la longueur d'onde prescrite, ne doit en aucun cas dépasser 0,4 et doit être de préférence inférieure à 0,2. Tracez le spectre d'absorption en portant en ordonnée les valeurs d'absorbance ou toute fonction de celle-ci et en abscisse la longueur d'onde ou toute fonction de celle-ci.

Une partie de cette séance est consacrée aux aspects instrumentaux de la spectroscopie UV-Visible

III. INSTRUMENTATION

III.a. Schéma général :

Un **spectrophotomètre**, schématisé sur la figure 06, mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette polychromatique avec un spectre continu, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

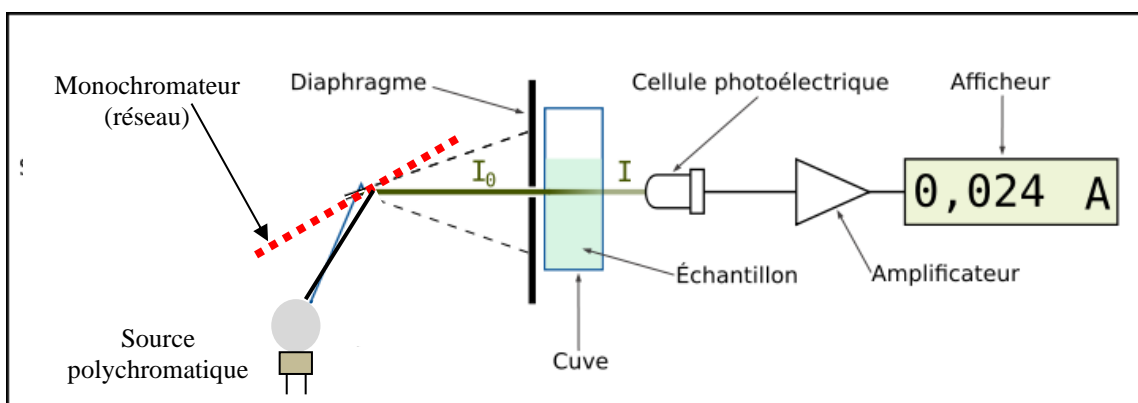


Figure 06 : schéma simplifié d'un spectrophotomètre

Le spectrophotomètre UV-Vis comprend :

- une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible ([lumière polychromatique](#)) et/ou lumière UV.
 - La lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
 - La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 800 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
 - Il existe également des spectrophotomètres à lampe xénon (source unique de 300 à 1000 nm) ;
- un **monochromateur** formé d'un [réseau](#) diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;

- une **fente** de largeur fixe ou variable (diaphragme) pour régler la bande passante ;
- un **porte-cuve** pouvant permettre le maintien à température souhaitée de la solution à analyser;
- une **cuve transparente** dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuves, généralement en plastique (spectre visible, UV proche) ou en quartz (UV).

Remarque : Dans une catégorie d'appareils dits *simultanés*, l'échantillon est directement placé après la source et le monochromateur est remplacé par un dispositif appelé spectrographe. Ce dernier comporte un réseau mais ne possède pas de fente de sortie afin de laisser passer l'ensemble des radiations du domaine spectral de la source. Il est associé à un détecteur de type barrette de photodiodes ou détecteur CCD (charged coupled device)

Le solvant et le(s) réactif(s) utilisés n'étant pas toujours transparents, il est obligatoire de réaliser un « blanc » ou témoin de compensation, c'est-à-dire une mise à zéro du dispositif, en ne plaçant que le solvant et le(s) réactif(s) utilisés dans la cuve, avant la mesure de la cuve contenant l'échantillon, et ce pour chaque longueur d'onde étudiée. Les modèles de recherche sont généralement à double faisceau et utilisent deux cuves, la cuve de référence contenant le solvant et le(s) réactif(s), et la cuve contenant l'échantillon (avec solvant et réactif(s)). Le liquide de la cuve de référence est alors soustrait automatiquement (fonction auto-zéro) ;

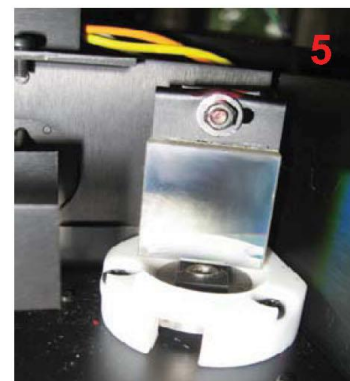
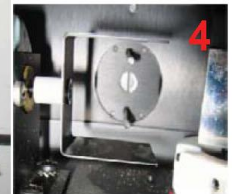
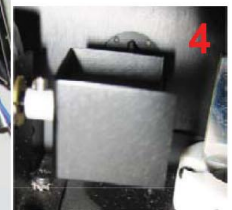
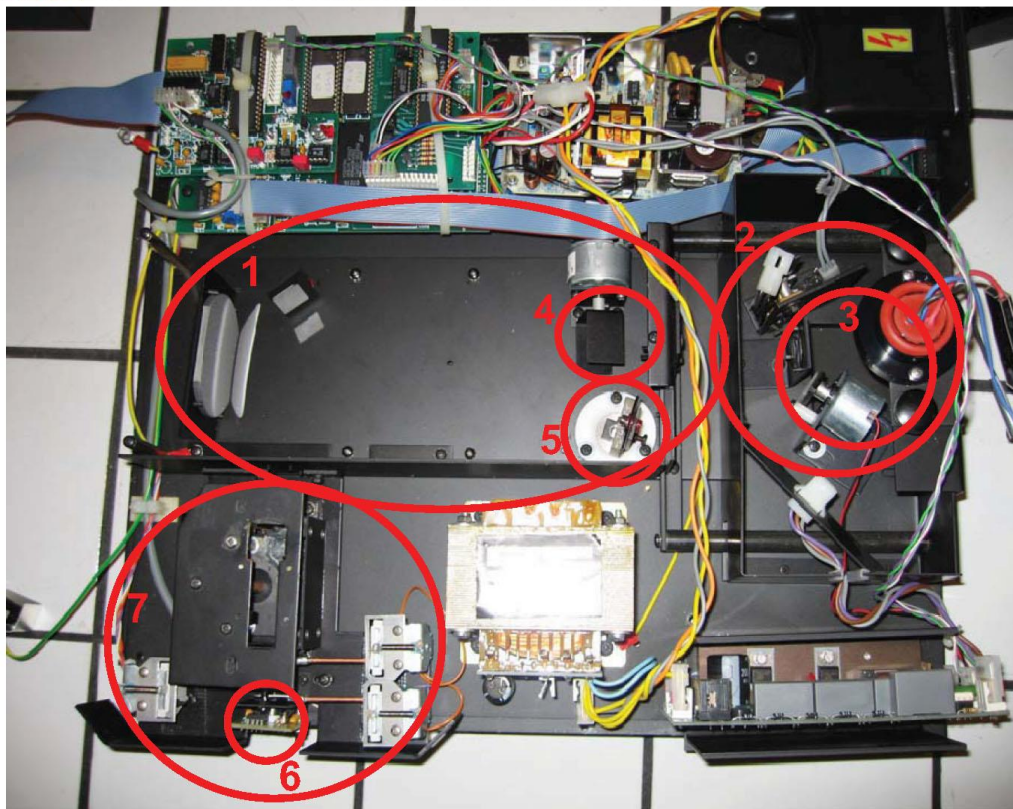
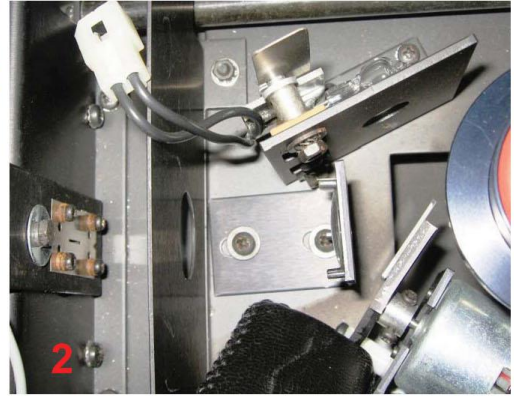
- une **cellule photoélectrique**, restituant un courant proportionnel au nombre de photons reçus. Sur des modèles récents, le détecteur unique de type photodiode est parfois remplacé par un détecteur CCD ou une barrette de diodes (chaque cellule sensible reçoit une couleur fixe). Les modèles les plus sensibles utilisent un détecteur de type photomultiplicateur ;
- un **détecteur électronique** (amplificateur) dont la réponse est proportionnelle à ce courant électrique et permet une mesure relative de l'intensité lumineuse.

III.b. Observation d'un spectromètre Uv-visible ouvert :

Un spectrophotomètre (photos 1) sera ouvert afin d'identifier les principaux éléments qui le constituent (photos 2).



photos 1 : Spectrophotomètre UV - Vis



photos 2 : Spectrophotomètre correspondant à la photo 1 ouvert afin de distinguer les principaux constituants

III.b.1 Système dispersif : le réseau

Comme mentionné précédemment, un réseau est utilisé afin de séparer les différentes longueurs d'ondes émises par la source afin que l'utilisateur puisse sélectionner la valeur à laquelle il souhaite travailler.

III.b.1.1 Description

Le **réseau** utilisé en T.P. est constitué d'une lame de verre à faces parallèles sur laquelle sont gravés un très grand nombre de traits rectilignes, parallèles et équidistants. Lorsque le réseau est éclairé, chaque trait diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace de sorte que chacun de ces traits se comporte comme une source lumineuse secondaire. Ainsi, le réseau éclairé se comporte comme un ensemble de sources lumineuses linéaires, parallèles (situées dans un même plan) qui vont interférer entre elles.

La distance p qui sépare deux sources voisines s'appelle le **pas** ; c'est une grandeur caractéristique du réseau.

Interférence : Le phénomène d'interférence est commun à toutes les ondes lorsqu'il y a plusieurs sources. Dans le cas des ondes lumineuses, il se traduit par l'alternance de zones brillantes (interférences constructives avec une intensité lumineuse maximale) et de zones sombres (interférences destructives avec une intensité lumineuse minimale) que l'on peut visualiser sur un écran. Pour être dans des conditions d'interférences, les sources doivent être cohérentes (synchrones) entre elles, c'est-à-dire de même fréquence (même longueur d'onde) et en relation de phase (sources en phase par exemple).

Remarque : si les sources sont incohérentes (indépendantes entre elles), il n'y a pas d'interférence.

Diffraction : la répartition de l'intensité lumineuse résultant des interférences d'un ensemble de sources cohérentes s'appelle une figure de diffraction.

III.b.1.2 Figure de diffraction obtenue par un réseau

En lumière monochromatique

Lorsque le réseau est éclairé par un faisceau monochromatique formé de rayons parallèles, la figure de diffraction (figure 07) transmise par le réseau est constituée de plusieurs faisceaux de rayons parallèles dont les directions dépendent de l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport au réseau. Chaque faisceau est repéré par un numéro qu'on appelle l'**ordre de diffraction** ; l'ordre zéro correspond au faisceau qui est exactement dans le prolongement du faisceau incident. On appelle **angle de diffraction** θ_k , l'angle entre les directions des faisceaux d'ordre 0 et d'ordre k .

Remarque : Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire au plan du réseau (**incidence normale**), la figure de diffraction est symétrique par rapport au faisceau d'ordre 0 (figure 07). Cela veut dire que les angles de diffraction θ_k et θ_{-k} sont égaux en valeur absolue. Dans ces conditions, chaque faisceau diffracté satisfait une loi simple :

$$p \cdot \sin \theta_k = k \cdot \lambda \quad (5)$$

avec p : pas du réseau, λ : longueur d'onde de la lumière, θ_k : l'angle de diffraction et k : ordre de diffraction.

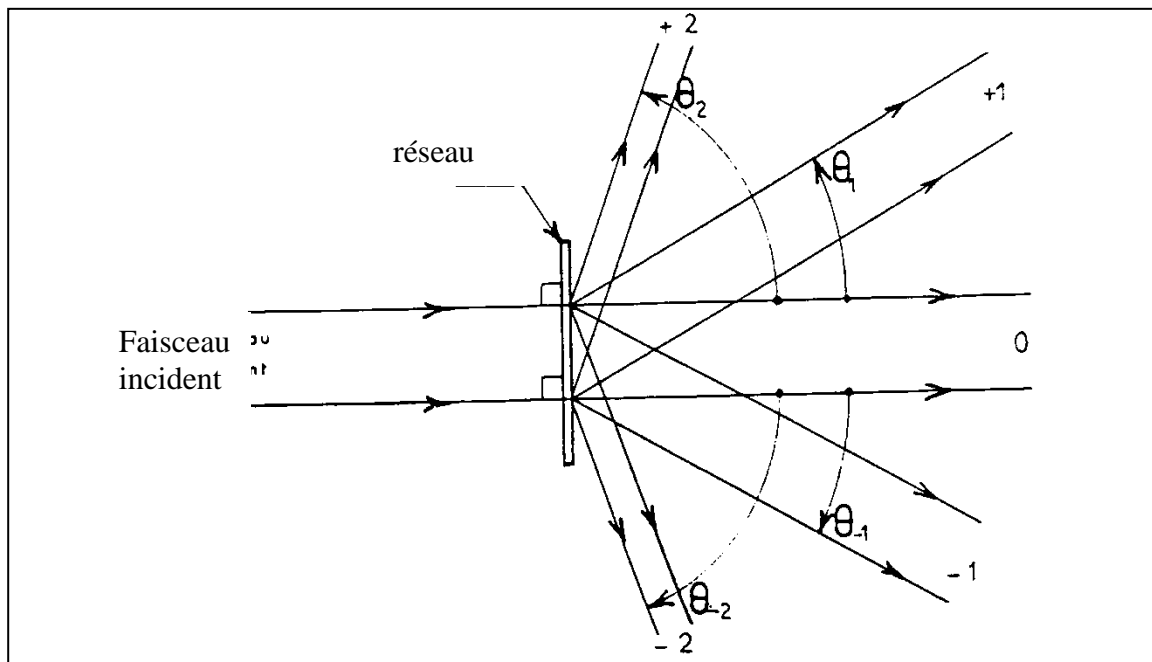


Figure 07 : Diffraction en lumière monochromatique avec un faisceau en incidence normale

En lumière polychromatique

Lorsque le faisceau incident est composé de 2 radiations monochromatiques de longueurs d'onde respectives λ et λ' avec $\lambda > \lambda'$, les deux radiations sont contenues dans le faisceau d'ordre 0 ; en revanche, pour un ordre donné $k \neq 0$, conformément à la relation (1), on aura $\theta_k > \theta'_k$. Autrement dit, les faisceaux correspondant aux deux radiations ont des trajectoires distinctes (figure 08) ; il y a alors **décomposition de la lumière**, chaque composante étant caractérisée par son angle de diffraction. Ainsi, en lumière polychromatique, chaque λ crée sa propre figure de diffraction.

Remarque : Là encore, lorsque le réseau est éclairé en incidence normale, la figure de diffraction est symétrique par rapport au faisceau d'ordre 0.

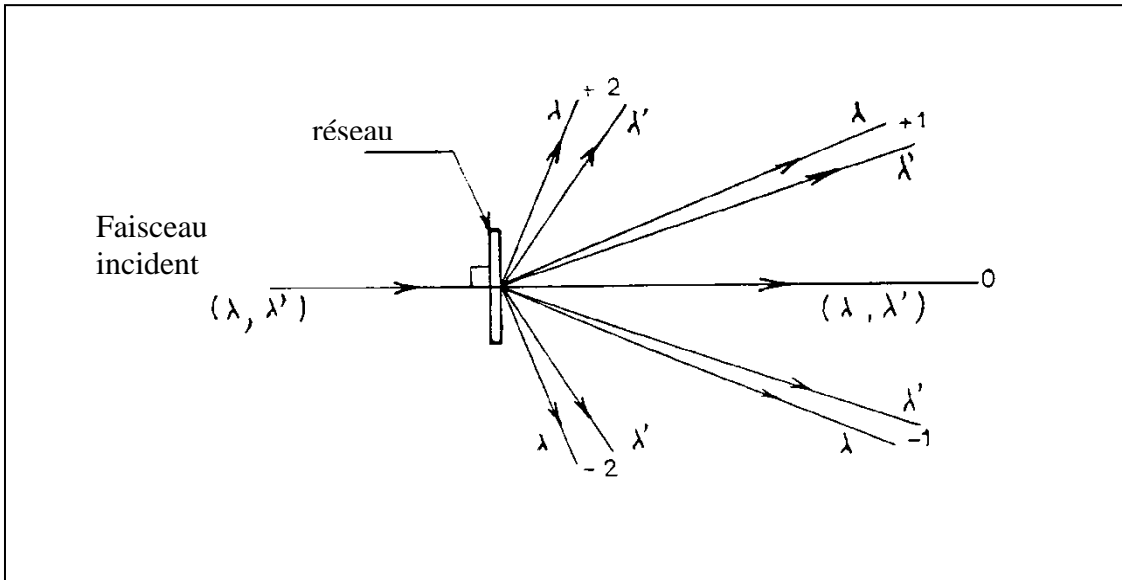


Figure 08 : Diffraction en lumière polychromatique avec un réseau en incidence normale

III.b.1.3 Observations

On observera la décomposition du spectre la lumière émise par une lampe à incandescence (lumière blanche) à l'aide d'un goniomètre.

La lampe à incandescence : Elle est constituée d'un filament très fin de tungstène contenu à l'intérieur d'une ampoule renfermant un gaz inerte. Le filament est chauffé par effet Joule. L'excès d'énergie est dissipé sous forme de rayonnement essentiellement dans l'infrarouge et le visible. Le spectre d'émission de cette lampe s'apparente au spectre du corps noir qui s'applique en première approximation à la lumière émise par tous les corps chauffés. Son allure ne dépend que de la température absolue de la source. C'est un **spectre continu** dont l'allure est représentée sur la figure 09.

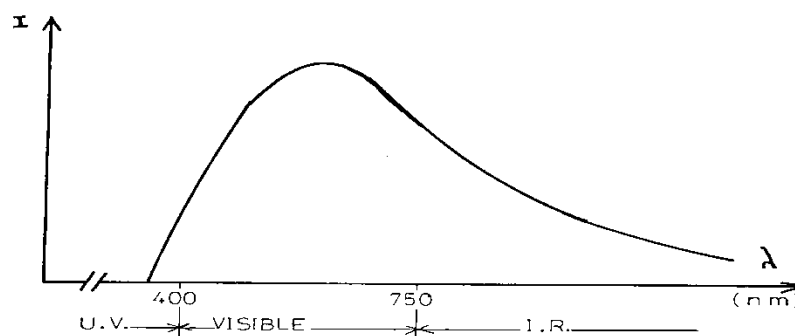


Figure 09 : Spectre continu d'une lampe à incandescence.

Le goniomètre : Le goniomètre (voir figure 10) est un appareil destiné à mesurer l'angle entre les directions de deux faisceaux lumineux. Une description rapide du goniomètre sera présentée lors de la séance de TP.

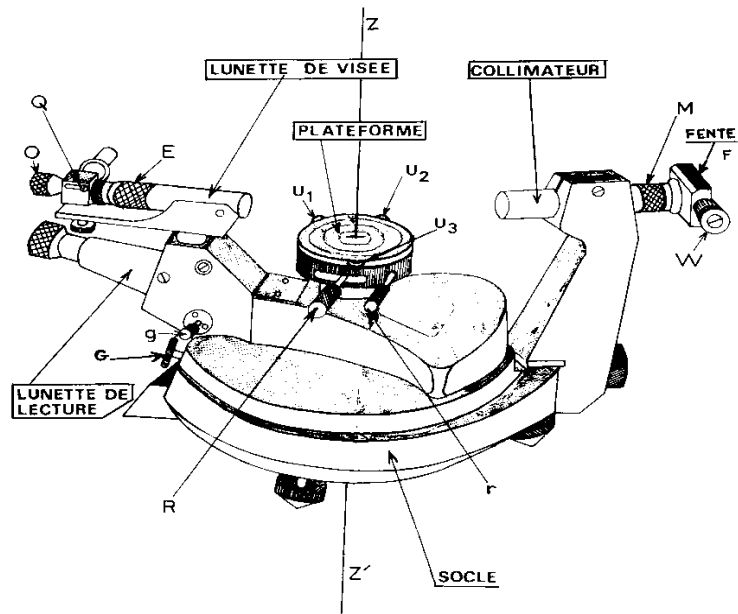


Fig. 10 : Représentation schématique du goniomètre

Après avoir visualisé la décomposition du spectre de la lumière blanche, nous placerons sur le trajet du faisceau lumineux, avant son passage à travers le réseau, des solutions colorées (éosine, bleu de méthylène par exemple) ou un filtre coloré afin d'en observer les conséquences sur le spectre obtenu (Figure 11).

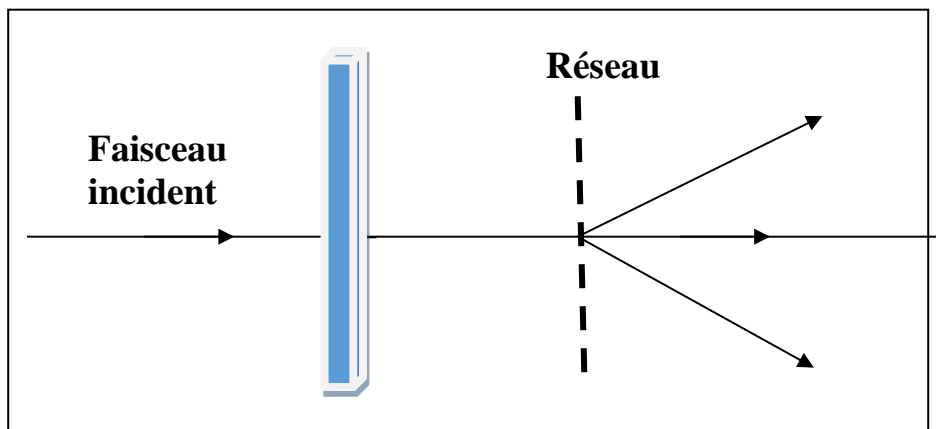


Figure 11 : Observation de la diffraction de la lumière polychromatique par un réseau, en incidence normale, après passage à travers une solution ou un filtre coloré(e).

I. RAPPEL

Une molécule acide ou basique peut exister en solution sous deux formes : moléculaire et ionisée. La proportion relative de chacune de ces deux formes est fonction du pH. Dans le cas d'un acide faible et en négligeant le solvant, nous avons :



où K_a est la constante de l'équilibre. Le pH d'une solution qui contient un mélange de deux formes $[R^-]$ et $[RH]$ est donné par l'équation bien connue d'Henderson :

$$pH = pK_A' + \log \frac{[R^-]}{[RH]} \qquad (7)$$

Il existe différentes méthodes qui permettent de déterminer le pK_A' d'une molécule. Par exemple:

- la détermination potentiométrique,
- la spectrophotométrie,
- les études de solubilité (la forme ionisée étant plus soluble dans l'eau que la forme non ionisée),
- la RMN,
- les méthodes thermométriques.

1.a. Méthodes spectrophotométrique UV, Généralités

La validité d'utilisation de la méthode par spectrophotométrie est conditionnée :

- ✓ en premier, par la possibilité de la molécule à absorber les radiations UV-visible
- ✓ et en second par les différences d'absorption (longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{max}) et absorbances à une longueur d'onde donnée) quand la molécule étudiée existe en solution sous forme moléculaire (M) ou ionisée (I).

Un exemple optimal de ces conditions est représenté figure 12.

Il s'agit d'un acide faible (RH) dont 3 solutions ont été préparées à une même concentration totale ($M+I = \text{constante}$) à des pH différents (fixés par la présence en solution d'une base forte, d'un acide fort ou de mélanges tampons qui n'absorbent pas aux longueurs d'onde correspondant à l'analyse de l'acide faible) selon :

- ✓ Solution 1 milieu très acide
- ✓ Solution 2 milieu très basique
- ✓ Solution 3 pH voisin du pK_A' de l'acide étudié

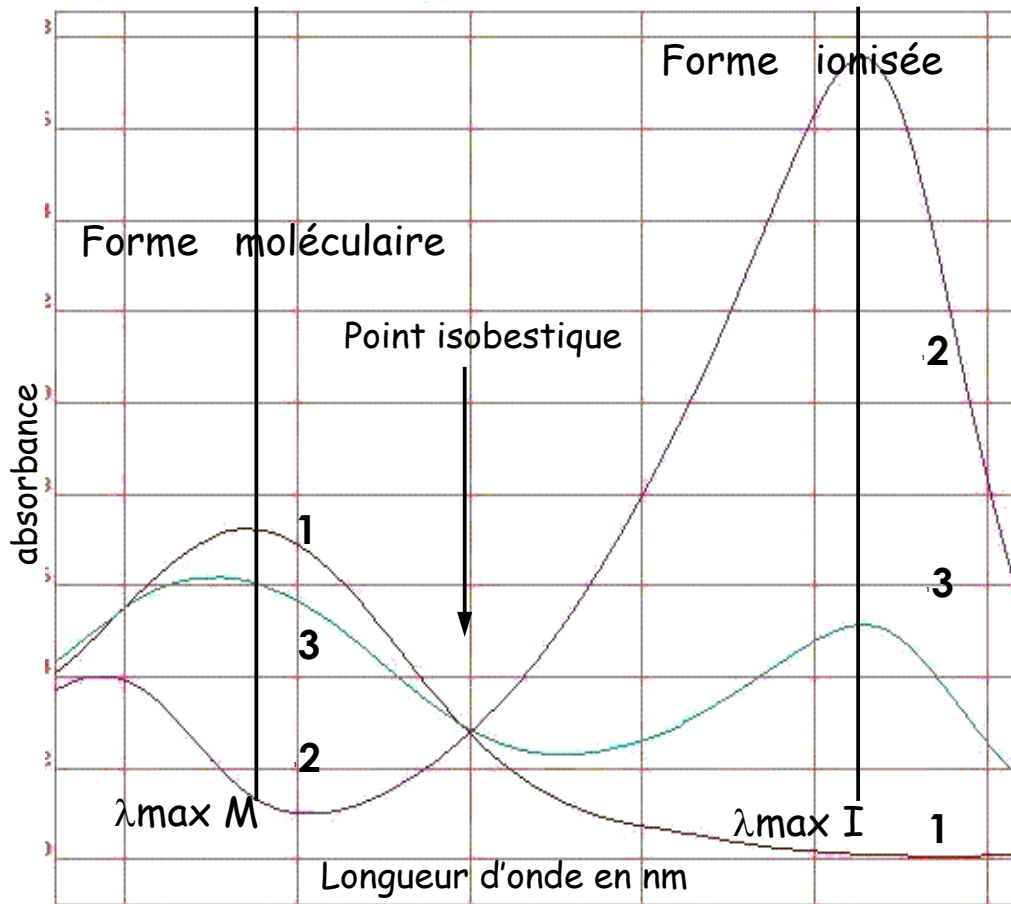


Figure 12: variation des spectres d'un monacide faible à des pH différents

Pour l'acide faible étudié, le spectre 1 correspond à la forme moléculaire caractérisée par un maximum d'absorption ($\lambda_{\max M}$) à une absorbance A_M et le spectre 2 à celle de la forme ionisée elle aussi caractérisée par son maximum d'absorption ($\lambda_{\max I}$) à une absorbance A_I .

Un point est remarquable, c'est le point isobestique pour lequel la même valeur d'absorbance est mesurée pour les 3 spectres.

Un autre point à noter pour λ est celui qui correspond à la plus grande différence d'absorbance en fonction du pH (entre ionisé et moléculaire).

C'est la longueur d'onde qu'il faudrait choisir pour déterminer le pK_A' de cet acide par spectrophotométrie UV-visible pour minimiser les erreurs dans le calcul expliqué par la suite, impliquant des différences d'absorbance en fonction du pH. En général 5 à 6 valeurs de pH différentes sont utilisées dans une manipulation complète de détermination de pK_A'

1.b. Relation absorbance/ pH / pK_A'

A une longueur d'onde donnée les absorbances sont additives donc l'absorbance (A) d'une solution qui contient le mélange des deux formes moléculaire et ionisée est :

$$A = A_m + A_i = (C-x) \epsilon_M l + x \epsilon_I l \quad (8)$$

C: la concentration totale du composé,

x: la concentration de la forme ionisée, et donc C-x : la concentration de la forme moléculaire,

l: l'épaisseur de la cuve,

ϵ_M et ϵ_I : les coefficients d'absorption des formes moléculaire et ionisée respectivement.

L'équation (7) devient :

$$pK_A' = pH - \log \frac{x}{C-x} \quad (9)$$

À partir de l'équation (4) on obtient:

$$x = \frac{A - (\epsilon_M l C)}{(\epsilon_I - \epsilon_M) l} \quad (10) \quad \text{et} \quad C - x = \frac{(\epsilon_I l C) - A}{(\epsilon_I - \epsilon_M) l} \quad (11)$$

En remplaçant (9) et (10) dans l'équation (8) nous obtenons:

$$pK_A' = pH + \log \frac{A_I - A}{A - A_M} \quad (12)$$

où $A_M = \epsilon_M l C$ est l'absorbance d'une solution de la forme moléculaire ayant une concentration C et $A_I = \epsilon_I l C$ l'absorbance d'une solution de la forme ionisée ayant la même concentration.

Dans le cas d'une base faible, nous pouvons, en suivant le même raisonnement, aboutir à une relation similaire.

Une autre écriture de l'équation 9 conduit à l'équation générale 13, valable quelle que soit la nature du composé (acide ou base).

$$pK_A' = pH + \log \frac{A_{OH^-} - A}{A - A_{H^+}} \quad (13)$$

où A_{OH} et A_H sont les absorbances de deux solutions de concentration C, l'une contenant la forme basique et l'autre la forme acide.

Pour calculer le pK_A' à partir de l'équation (13) nous devons connaître, à part la valeur du pH généralement mesuré par potentiométrie, les valeurs d'absorbance A_H , A_{OH} et A. Ces

valeurs correspondent aux absorbances respectivement des formes acide, basique et du mélange des deux formes, toutes mesurées à la même longueur d'onde.

Un exemple du choix de la longueur d'onde de travail a été présenté plus haut.

Différentes méthodes de calculs du pK_A' à partir des données expérimentales (absorbances à la longueur d'onde choisie)

- Par le calcul selon l'équation 9 pour chaque solution dont le pH est voisin de celui du pK_A'
- En déterminant les pourcentages en formes moléculaire et ionisée (appelée aussi acide et basique) selon le diagramme Absorbance = f (% ionisation) suivant :

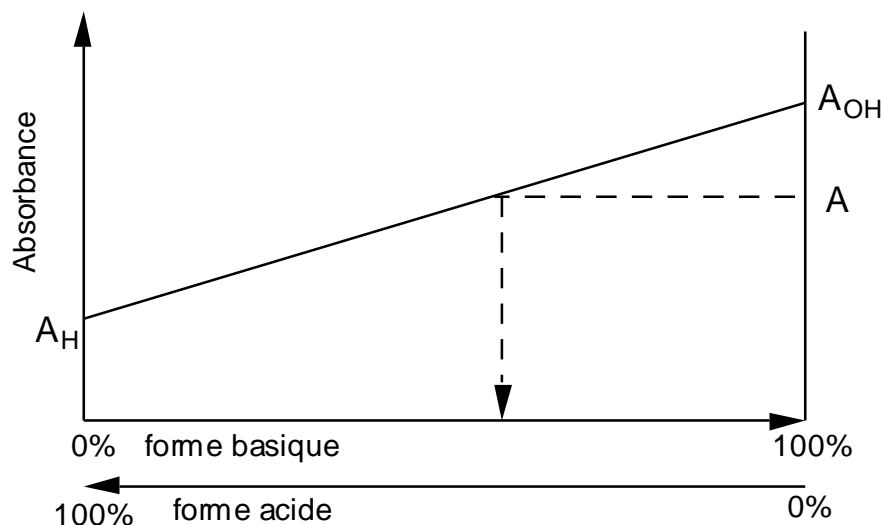


Figure 13 : Calcul graphique du pourcentage des deux formes

Les valeurs des pourcentages mènent au pK_A' soit

- Par le calcul selon l'équation 9 réarrangée
- Soit par le tracé d'un graphe sur papier semilog en portant en ordonnée les % de forme ionisée et en abscisse les valeurs de pH des solutions analysées

II. MANIPULATIONS

Matériel et réactifs mis à disposition des étudiants :

- ✓ **Appareillage**
 - Spectrophotomètre UV-visible couplé à un PC, imprimante
 - pH mètres électrode de verre combinée

- ✓ **Verrerie et accessoires**
 - cuves de spectrophotométrie adaptées
 - Pipettes jaugées 2 mL.....
 - Pipettes graduées 5 et 10 mL
 - fioles jaugées 20 mL

- ✓ **Réactifs**
 - solutions tampons de référence
 - eau déminéralisée
 - solution d'acide chlorhydrique 0,1 M dans l'eau
 - solution de soude 0,1 M dans l'eau
 - solution d'hydrogencarbonate de potassium
 - solution de carbonate de potassium

- ✓ **Solution de travail**
 - solution de paracétamol 100 mg/L dans l'eau

III. DETERMINATION DE pK_A' PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV

Afin de déterminer le pK_A' du paracétamol vous devez préparer 3 solutions du composé à différents pH.

Vous utiliserez pour cette étude une solution mère de paracétamol dans l'eau de concentration de $100,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (déjà préparée).

La préparation se fait suivant le tableau I, en utilisant

- 1 pipette jaugée de 2mL pour délivrer le volume de la solution de paracétamol
- des pipettes graduées pour les solutions d'hydrogénocarbonate de potassium et de carbonate de potassium
- 3 fioles jaugées de 20mL.

Tableau de préparation : volume des réactifs en mL

| Fiole N°: | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|----------|----------|
| Paracétamol (100 mg.L^{-1}) | 2 mL | 2 mL | 2 mL |
| HCl ($\sim 0,100 \text{ M}$) | QS 20 mL | | |
| NaOH ($\sim 0,100 \text{ M}$) | | | QS 20 mL |
| KHCO_3 ($0,100 \text{ M}$) | | 10 mL | |
| K_2CO_3 ($0,100 \text{ M}$) | | 4 mL | |
| H_2O | | QS 20 mL | |

- 1) Transvasez la solution 2 dans le flacon mis à disposition. Après calibrage du couple pH-mètre/électrode de pH combinée en début de séance, mesurez le pH de la solution 2 en prenant soin de garder suffisamment de solution pour les mesures d'absorbance (environ 10 mL)
- 2) Réalisez ensuite les spectres électroniques des solutions 1 et 3 pour une gamme de λ allant de 230 à 320nm, en rinçant soigneusement vos cuves (votre cuve*) pour chaque mesure. (**une procédure d'utilisation du spectrophotomètre est à votre disposition**)
- 3) Localisez le point isobestique et les longueurs d'onde d'absorption maximales des formes moléculaire λ_M et ionisée λ_I .
- 4) Choisissez la longueur d'onde que vous allez utiliser pour calculer le pK_A' et mesurez les absorbances de toutes les fioles à cette longueur d'onde.

**Il est préférable de n'utiliser qu'une seule cuve pour les mesures d'absorbance des 3 solutions et du blanc.*

Les résultats obtenus vous permettent de renseigner le compte rendu.

COMPTE RENDU PROJET PARACETAMOL:

Noms :

Date :

N° de groupe :

I - Détermination de pK_A' par spectrométrie UV

1 Pourquoi pouvons-nous calculer le pK_A' du paracétamol par spectrophotométrie ?

2 A partir des spectres UV des formes ionisée (I) et moléculaire (M) (joindre graphique) déterminez les longueurs d'onde d'absorption maximale pour les deux formes, moléculaire et ionisée (λ_M et λ_I). Choisissez la longueur d'onde la plus appropriée pour réaliser les mesures de pK_A' .

$\lambda_{M \max} =$

$A_M (\text{à } \lambda_{\max}) =$

$\lambda_{I \max} =$

$A_I (\text{à } \lambda_{\max}) =$

$\lambda_{\text{mesure du } pK_a} =$

$A_M (\text{à } \lambda_{\text{mesure du } pK_a}) =$

$A_I (\text{à } \lambda_{\text{mesure du } pK_a}) =$

$\lambda_{\text{isobestique}} =$

$A_{\text{isobestique}} =$

Calculez le coefficient d'absorption à λ_{\max} de la forme présente en milieu acide

Calculez le coefficient d'absorption à λ_{\max} de la forme présente en milieu basique

Calculez le coefficient d'absorption spécifique des deux formes au point isobestique.

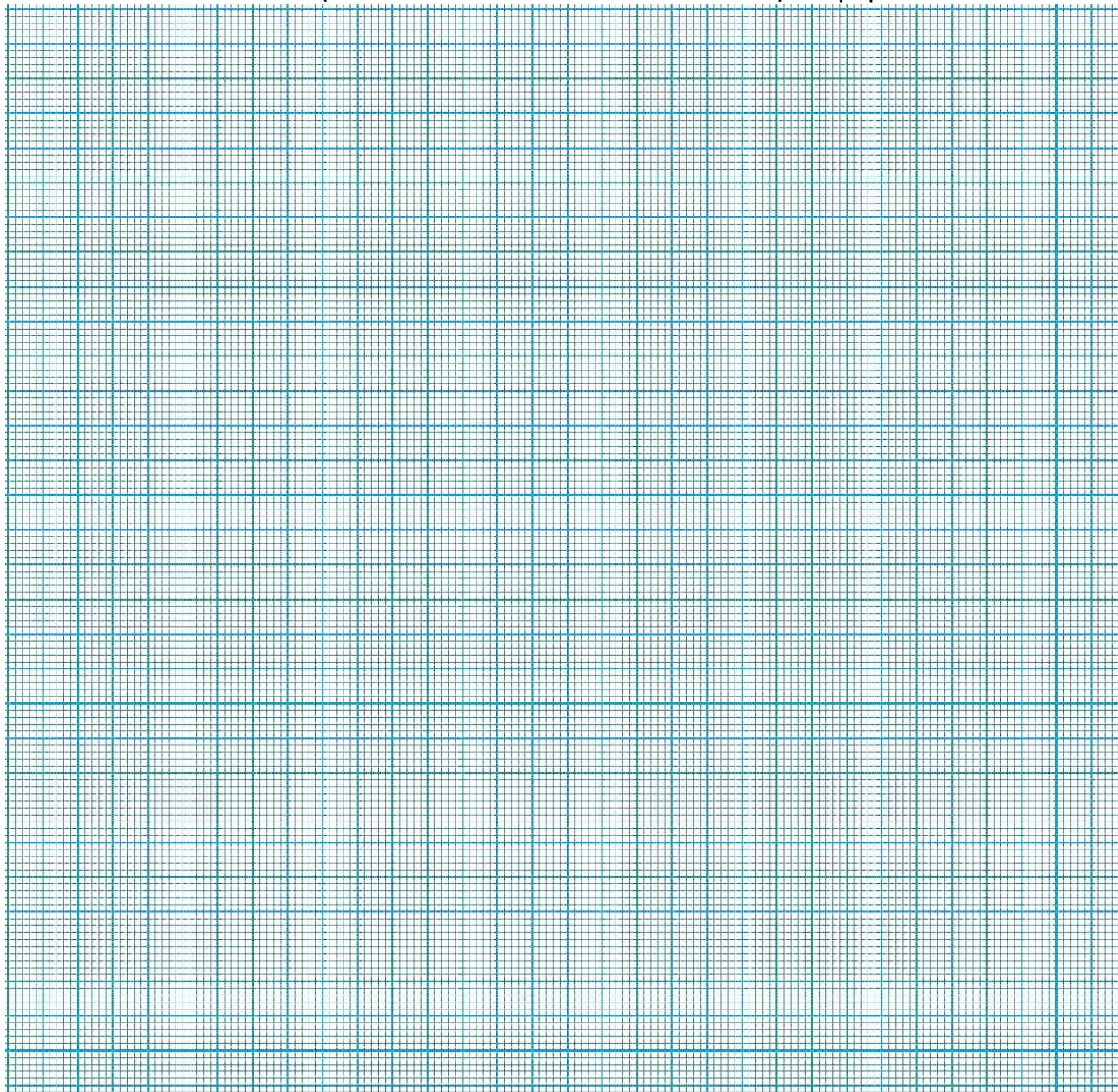
3 Remplissez le tableau I avec les absorbances à λ choisie pour la mesure du pK_A' :

| N° Solution | pH | $A_{\lambda \text{ mesure du } pK_A'}$ | pK_A' | K_A' |
|-------------|----|--|---------|--------|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |

Tableau I

Montrez le calcul du pK_A' à partir de la valeur de pH.

4 Remplissez le tableau II après avoir tracé la courbe
Absorbance = f(% des formes ionisée ou moléculaire) sur papier millimétré:



| | pH | A | [ionisée] / [moléculaire] | pK_A' |
|------------|----|---|---------------------------|---------|
| Solution 2 | | | | |

Tableau II

Séance 2 : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE (IR) ET SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

(HM3 - 4322)

Séance2.i : Rappel théorique et approche instrumentale

Responsable :

Sandrine GEIGER :

sandrine.geiger@universite-paris-saclay.fr

**Séance2.ii : Identification d'une matière première (paracétamol),
et recherche d'une fonction spécifique d'un composé organique
par spectroscopie IR**

Responsables :

Ali TFAYLI :

ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr

**Séance2.iii : Spectrométrie d'absorption atomique
électrothermique : application à la détermination de la teneur en
cuivre dans une matière première (acide ascorbique)**

Responsable :

Eric CAUDRON :

eric.caudron@universite-paris-saclay.fr

Séance2.i : Rappel théorique et approche instrumentale

Au cours de ce TP, les aspects théoriques et instrumentaux de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et de la spectrométrie d'absorption atomique seront présentés.

I. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

Généralités

La **spectrométrie infrarouge** désigne en chimie analytique une méthode qui met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre ≈ 1 et $1000 \mu\text{m}$ pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption de la lumière par l'échantillon. Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de $0,7$ à $2,5 \mu\text{m}$), moyen infrarouge (de $2,5$ à $50 \mu\text{m}$) et infrarouge lointain (50 à $1000 \mu\text{m}$).

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires).

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. Il est donc très utilisé comme procédé non destructif pour identifier les composés moléculaires organiques dont le spectre infrarouge constitue l'empreinte.

1.b. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et 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 la 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 14). Cette approche simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, ce qui est le cas des molécules telles que O_2 , N_2 , Cl_2 aux liaisons non polaires, il n'y ait pas de couplage avec l'onde électromagnétique et qu'aucune absorption d'énergie ne se produise. Ces liaisons sont dites « transparentes » dans le moyen infrarouge.

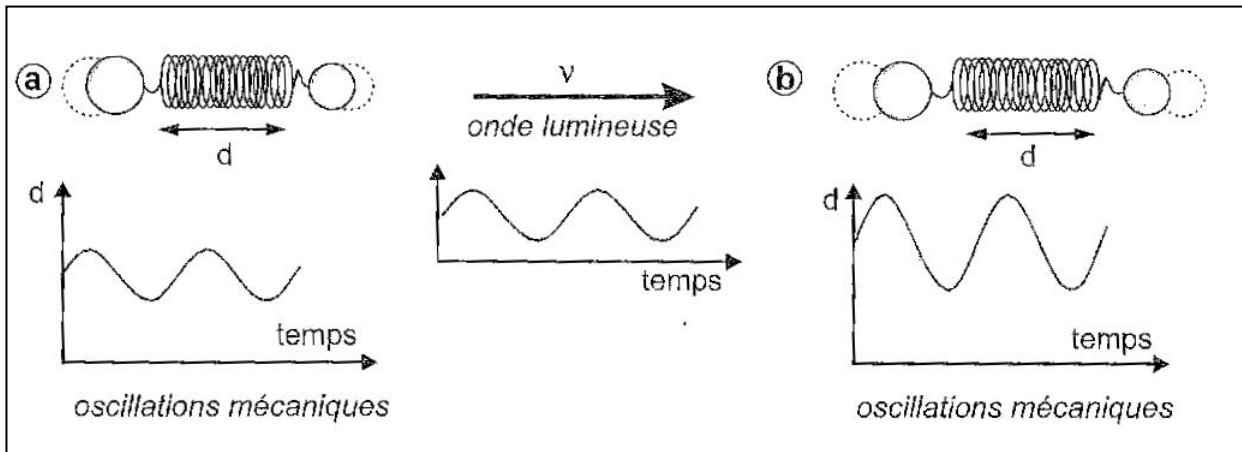


Figure 14 : interprétation « mécanique » de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée. La fréquence mécanique de l'onde n'est pas changée par l'absorption d'un photon, seule son amplitude croît.

I.c. Présentation des absorptions dans l'infrarouge

Un exemple de spectre IR est présenté sur la figure 15. L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est représentée par le spectre infrarouge obtenu avec le spectromètre. L'ordonnée du graphe représente le rapport des intensités transmises, avec et sans échantillon, calculé pour chaque longueur d'onde inscrite en abscisse. Ce quotient est appelé **transmittance** et noté **T**. Sur le graphe, il est souvent remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'**absorbance**, $A = \log(1/T)$. Enfin, il est très fréquent de substituer aux longueurs d'onde leur équivalent exprimé en nombres d'onde $\bar{\nu}$, dont l'unité est le cm^{-1} .

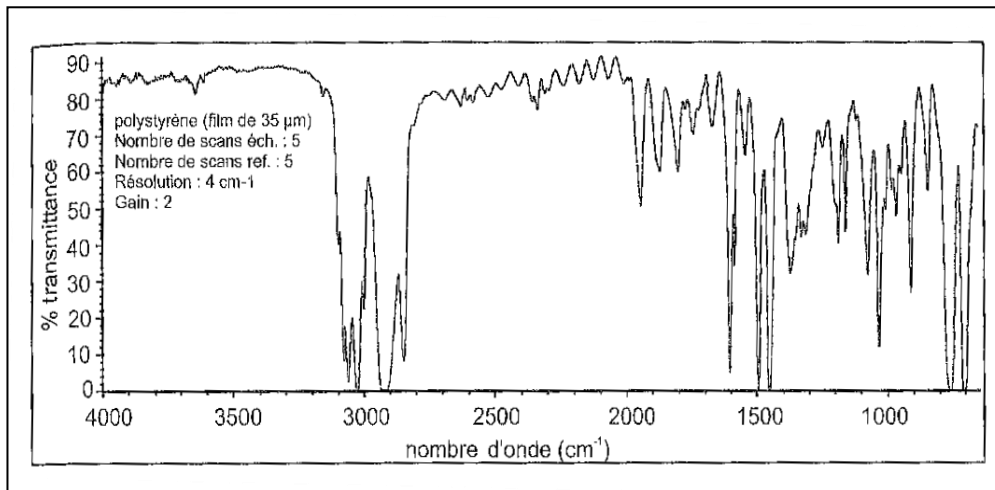


Figure 15 : Représentation d'un spectre d'un film de polystyrène dans le moyen IR

Introduction

La spectroscopie infrarouge (IR) est un outil extrêmement puissant et polyvalent, essentiel pour la caractérisation chimique, l'analyse qualitative et quantitative, ainsi que pour de nombreuses applications industrielles et scientifiques (études structurales, analyse

des matériaux, contrôle de qualité...). Elle permet de comprendre la composition, la structure et les interactions des substances à un niveau moléculaire détaillé.

Lorsqu'on effectue une mesure par spectroscopie infrarouge, la lumière infrarouge interagit avec les molécules de l'échantillon au niveau moléculaire. Les molécules absorbent certaines longueurs d'onde spécifiques de la lumière infrarouge en raison des vibrations moléculaires des liaisons chimiques présentes. Ces vibrations moléculaires impliquent des changements dans la distribution des charges électriques au sein des molécules, ce qui conduit à des absorptions d'énergie à des fréquences caractéristiques. En mesurant les longueurs d'onde absorbées, on peut déterminer les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon et identifier les liaisons chimiques qui les composent. Ainsi, la spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la composition et la structure moléculaire des échantillons en analysant les interactions lumière-matière à l'échelle moléculaire.

L'interféromètre de Michelson est un dispositif optique, inventé par Albert Abraham Michelson et Edward Morley à la fin du XIX^{ème} siècle, utilisé en spectroscopie infrarouge. Au début du XIX^e siècle, le physicien britannique Thomas Young réalise une expérience promise à un bel avenir. En plaçant un masque percé de deux petits trous devant une source lumineuse, Young obtient en projection sur un écran une alternance de stries sombres et claires : les franges d'interférence. Pour la première fois, l'expérience de Young démontre que de la lumière (provenant d'un trou) ajoutée à de la lumière (provenant de l'autre trou) peut produire de l'obscurité. La découverte du phénomène des interférences lumineuses a ouvert de nouvelles perspectives pour la physique. En particulier, elle donne vie à l'interprétation ondulatoire de la lumière.

Le spectromètre de Michelson produit des interférences par division d'amplitude d'une source lumineuse et permet notamment d'obtenir un spectre en fréquences de cette source. Il est constitué essentiellement d'une source lumineuse, de deux miroirs, d'un séparateur de faisceaux, appelé séparatrice, dont le rôle est de laisser passer la moitié de la puissance lumineuse et de réfléchir l'autre moitié et d'un détecteur (ou écran) (*fig. 16*). Il est possible de régler la position ainsi que l'orientation des différents éléments à l'aide de vis micrométriques.

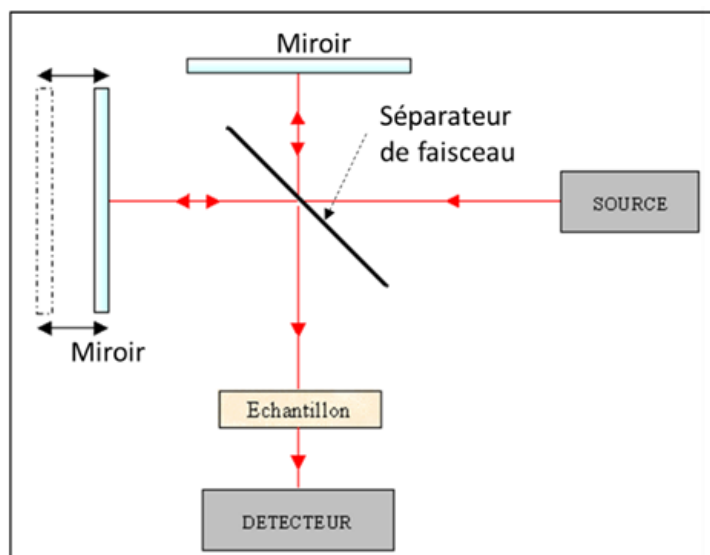


Figure. 16 : Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson est donc un outil essentiel en spectroscopie infrarouge pour l'analyse précise et détaillée des échantillons. C'est un élément clé, notamment dans les instruments de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Il joue un rôle crucial en permettant la **transformation du signal infrarouge en données spectrales**. Son principe repose sur l'interférence des ondes lumineuses pour obtenir des informations spectrales détaillées. En effet, l'analyse des variations d'intensité permet d'identifier les composants chimiques présents et leurs liaisons.

Si un spectrophotomètre infrarouge n'était pas équipé d'un interféromètre de Michelson (fig. 17), plusieurs conséquences notables surviendraient :

1. Absence de Transformation de Fourier

Pas de Spectre IR : L'interféromètre de Michelson permet la collecte des données sous forme d'interférogramme, qui est ensuite converti en spectre infrarouge à l'aide d'une transformation de Fourier. Sans cet interféromètre, il serait impossible de convertir les données temporelles en données spectrales.

2. Perte de Résolution Spectrale

Résolution Limitée : Les interféromètres permettent une résolution spectrale élevée en mesurant les différences de chemin optique (cf § A.2.). Sans cet outil, la résolution spectrale serait significativement réduite, compromettant la capacité de différencier les bandes d'absorption étroites.

3. Sensibilité Réduite

Signal plus faible : L'interféromètre de Michelson améliore la sensibilité du spectrophotomètre en optimisant l'utilisation du signal infrarouge. L'absence de cet appareil entraînerait une réduction de la sensibilité et une augmentation du rapport signal/bruit, rendant la détection de faibles concentrations de composés plus difficile.

4. Augmentation du temps de mesure

Temps plus long : Les spectrophotomètres basés sur les interféromètres peuvent rapidement obtenir des spectres complets car ils mesurent simultanément toutes les fréquences. Sans interféromètre, chaque fréquence devrait être mesurée individuellement, augmentant considérablement le temps nécessaire pour obtenir un spectre complet.

- 5. Complexité et coût accrus

Instrumentation plus complexe : Les méthodes alternatives pour obtenir des spectres sans interféromètre nécessiteraient des instruments plus complexes et potentiellement plus coûteux. Par exemple, un réseau de diffraction pourrait être utilisé, mais cela introduirait d'autres défis techniques en termes de résolution, de sensibilité et de temps de mesure ce qui entraînerait une augmentation du coût.

6. Applications Limitées

Moins de flexibilité : Les applications des spectrophotomètres infrarouges seraient limitées, car de nombreuses techniques avancées reposent sur la capacité à obtenir des spectres avec une haute résolution et une grande sensibilité. Les analyses détaillées des interactions moléculaires et des compositions complexes deviendraient plus difficiles, voire impossibles.

En résumé, sans interféromètre de Michelson, un spectrophotomètre infrarouge serait considérablement moins performant, avec des impacts négatifs sur la résolution spectrale, la sensibilité, le temps de mesure, et la complexité de l'instrumentation. Cela limiterait grandement les applications possibles de la spectroscopie infrarouge dans les domaines de la recherche scientifique, de l'analyse industrielle et de nombreux autres domaines.

A- Fonctionnement de base d'un interféromètre de Michelson

Une photo du dispositif utilisé lors de ce TP est présentée sur la photo ci-dessous (fig. 17) :

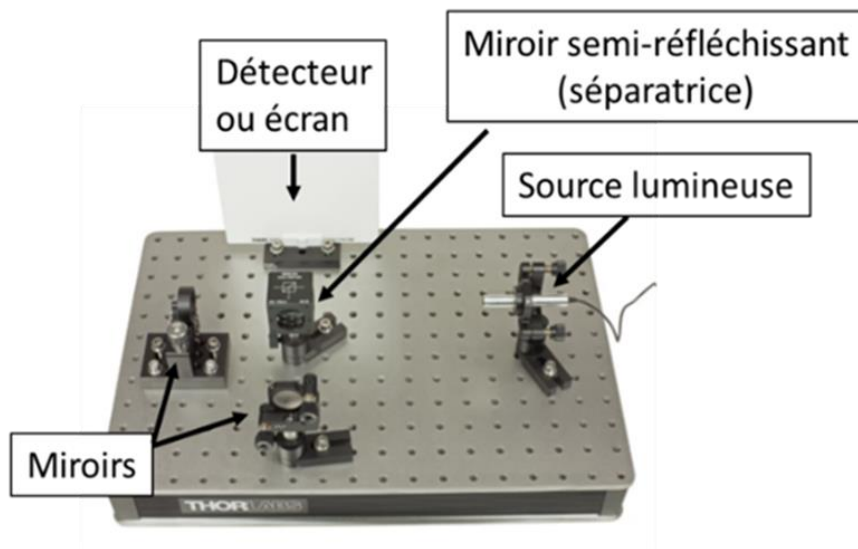


Figure 17 : Photo montrant les principaux constituants de l'interféromètre de Michelson utilisé en TP

Les sources lumineuses : Les sources lumineuses de rayonnement IR usuelles sont constituées de solides inertes portés à haute température qui rayonnent par incandescence. Selon le type d'appareil on trouve soit une source à filament (plutôt réservée au domaine du proche IR), soit une source Global constituée d'un barreau en carbure de silicium (carborundum, SiC) qui se comporte comme une résistance électrique, soit enfin, un barreau creux en céramique chauffé par une résistance intérieure, alimentée par un courant électrique.

Division du Faisceau : La lumière infrarouge provenant de la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. Ce diviseur réfléchit une partie du faisceau vers le miroir fixe (1) et transmet l'autre partie vers le miroir mobile (2).

Il existe plusieurs types de séparateurs de faisceaux : les séparateurs de faisceaux à plaques qui se composent généralement d'une couche réfléchissante appliquée sur un substrat en verre (*fig. 18a*), et les cubes séparateurs qui sont constitués de deux prismes reliés entre eux par une couche de séparateur de faisceau appliquée sur l'hypoténuse de l'un des prismes (*fig. 18b*). L'interféromètre de Michelson, avec lequel nous travaillons lors de ce TP, est équipé d'un prisme séparateur.

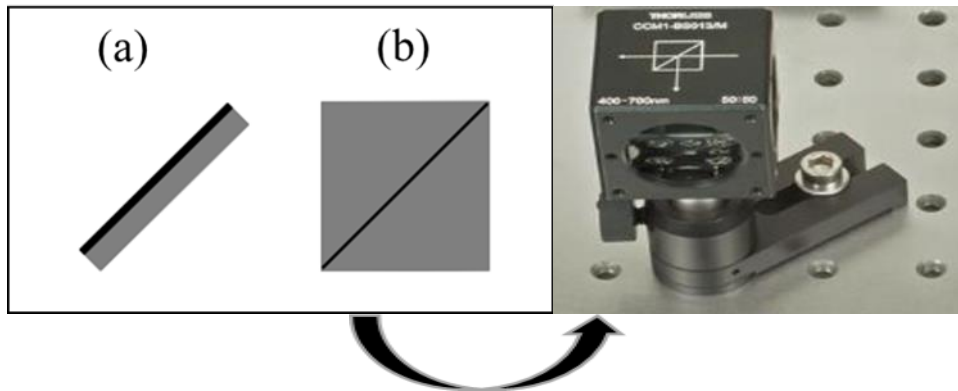


Figure 18 : Séparateur de faisceau dans un interféromètre de Michelson.
(a) lame séparatrice, (b) cube séparateur

1- Etapes de la mesure

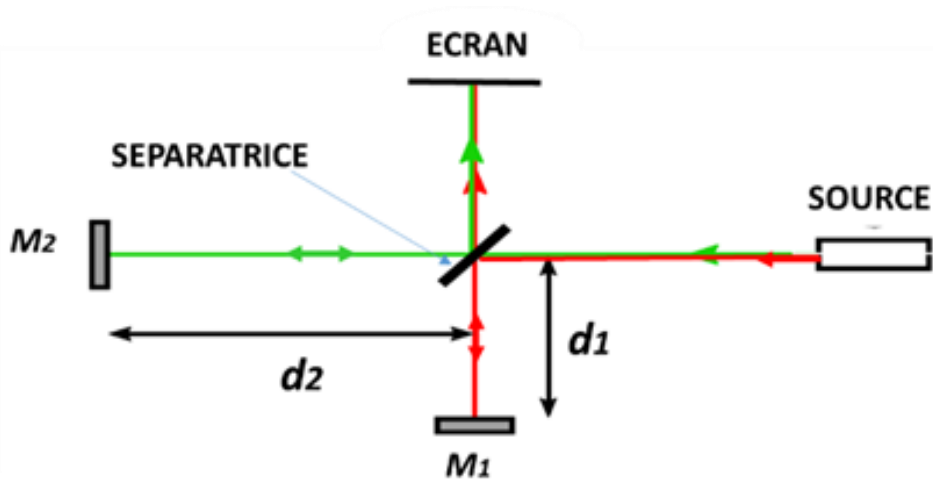


Figure 19 : Tracé des faisceaux lumineux dans un interféromètre de Michelson

Réflexion : Les deux faisceaux réfléchis par les miroirs $M_{1(rouge)}$ et $M_{2(vert)}$ reviennent vers le diviseur de faisceau (séparatrice).

Recombinaison : Les faisceaux se recombinent au niveau du diviseur de faisceau et sont dirigés vers le détecteur / écran.

Interférences : Les deux faisceaux recombinaison interfèrent entre eux, créant un interférogramme (un motif d'interférence) qui est capté par le détecteur / écran.

La détection des photons du domaine de l'infrarouge a longtemps été difficile. Aujourd'hui, suivant le type d'application ou d'instrument, on utilise soit des détecteurs thermiques, sensibles à la chaleur dégagée par l'absorption des photons, soit des détecteurs quantiques sensibles directement aux photons apportant donc une réponse beaucoup plus rapide. D'autres capteurs peuvent également être utilisés pour des applications spécifiques. Pour les spectromètres à transformée de Fourier, le détecteur, qui doit pouvoir suivre les

modulations rapides de l'intensité lumineuse, est un cristal pyroélectrique ou un semi-conducteur de type photodiode. Peu encombrants et légers, ils ont une faible inertie thermique ainsi qu'une réponse instantanée et linéaire.

2- Notion de Chemin Optique

Le chemin optique, noté δ , est la distance que parcourt la lumière dans un milieu en prenant en compte l'indice de réfraction de ce milieu, ici l'air. En déplaçant un miroir mobile, on modifie la différence de chemin optique entre les deux faisceaux (les 2 bras du Michelson). Cela change les conditions d'interférence, produisant des variations dans l'intensité du signal détecté. Le détecteur enregistre l'intensité lumineuse en fonction de la position du miroir mobile, générant un interférogramme. Cet interférogramme contient toutes les informations spectrales du faisceau lumineux.

Notion de chemin optique : Le schéma ci-dessous (*fig. 20*) illustre la notion de chemin optique dans le cas d'un interféromètre de Michelson dans une configuration particulière sur laquelle nous reviendrons plus tard.

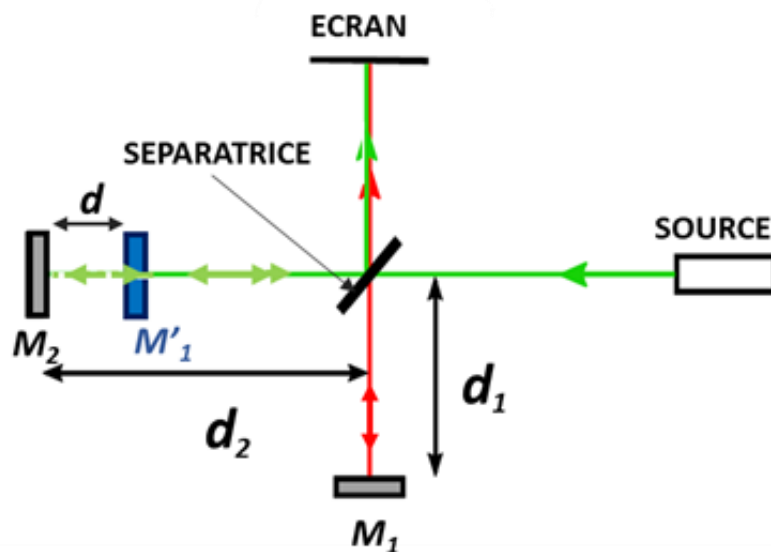


Figure 20 : Illustration de la différence de marche $\delta=2d$ entre les 2 faisceaux issus de la source dans un interféromètre de Michelson

La source de lumière envoie un rayon (d'intensité I) vers la lame séparatrice. Ce rayon est divisé en deux rayons (rouge et vert) d'intensité $I/2$. M'_1 représente l'image du miroir M_1 par rapport à la séparatrice, donc son symétrique par rapport à celle-ci. La vis micrométrique permettant de translater le miroir M_2 le long de l'axe optique permet d'ajuster précisément l'écart d entre le miroir M_2 et le miroir M'_1 , image de M_1 .

La différence de longueur entre d_1 et d_2 induit une différence de marche entre les deux rayons égale à $2d$.

Dans le cas plus général, la **différence de marche** vaut $\Delta = 2d \cos i$ où l'angle i est l'angle d'incidence des rayons par rapport à la normale aux miroirs. Dans le cas présent, les rayons arrivant en incidence normale, c'est-à-dire perpendiculairement aux miroirs alors $i = 0$.

En plus de la différence de marche, on introduit usuellement l'**ordre d'interférence** défini comme $p = \delta/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la source (dans le cas d'une source monochromatique).

Lorsque $p = 0$, on dit que l'interféromètre est au **contact optique**, c'est-à-dire que les deux chemins optiques sont égaux. Lorsque p est égale à un entier, l'interférence sera constructive : on aura alors une illumination maximale, lorsque p est égale à $(n + \frac{1}{2})$ où n est un nombre entier, l'interférence sera destructive : l'illumination sera nulle. (cf § C.)

3- Analyse Spectrale

L'interférogramme obtenu est ensuite transformé en un spectre en utilisant une transformation de Fourier. Cette transformation mathématique convertit les variations temporelles de l'interférogramme en informations de fréquence, produisant le spectre infrarouge du matériau étudié.

4- Configurations particulières

Comme nous l'avons vu, l'interféromètre est un dispositif complexe qui permet d'obtenir des interférences qui peuvent être difficiles à analyser. Nous nous limiterons ici à 3 configurations particulières et nous placerons dans le cas d'une source ponctuelle monochromatique (fig.21). Ces configurations dépendent du positionnement relatif des 2 miroirs M_1 et M_2 . Les figures d'interférence observées sont également représentées sur la figure 21 pour ces 3 configurations.

Le contact optique correspond au cas où les 2 miroirs M_1 et M_2 sont exactement symétriques par réflexion par rapport à la séparatrice SP (ou diviseur de faisceau). Dans ce cas, M'_1 et M_2 sont confondus et donc $\delta = 0$. Dans la configuration en lame d'air, un miroir est translaté le long de l'axe optique, les 2 miroirs restant à 90° l'un de l'autre. La figure d'interférence représente alors des cercles concentriques non localisés (observables sur un écran). Dans la configuration coin d'air, les miroirs restent à la même distance de la séparatrice mais peuvent pivoter et former un angle α l'un par rapport à l'autre. Dans ce cas, la figure d'interférence observée représente des franges et nécessite l'utilisation d'une lentille convergente pour être visualisée sur un écran.

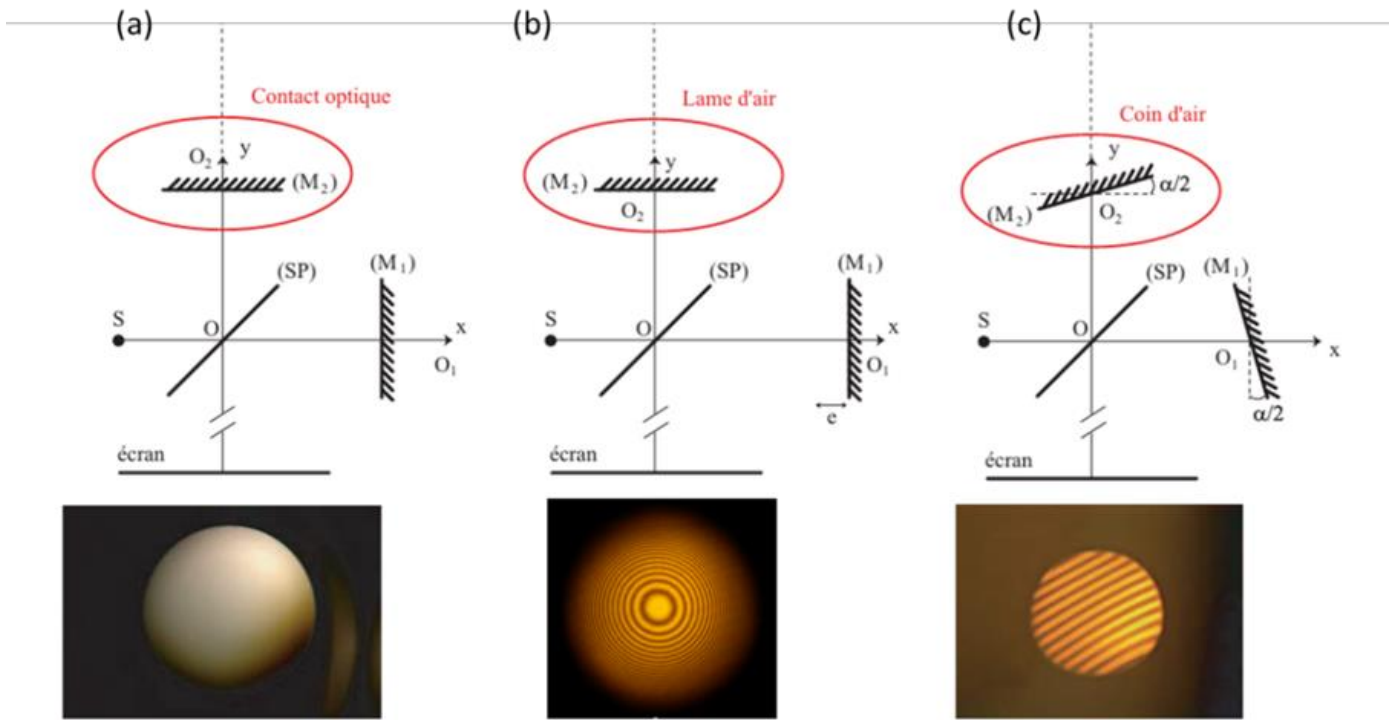


Figure 21 : Différentes configurations particulières de l'interféromètre de Michelson avec une source ponctuelle monochromatique. La figure observée sur l'écran dans le chacun des cas est visualisée :

(a) au contact optique, (b) en configuration en lame d'air et (c) en configuration coin d'air.

La configuration en « lame d'air » également appelée « lame à faces parallèles », est celle que nous étudierons lors de ce TP. Nous nous placerons dans le cas idéal décrit ici, à savoir dans le cas d'une source ponctuelle et monochromatique (= laser).

B- Configuration lame d'air avec une source ponctuelle monochromatique (laser) :
Récapitulatif

Le rayon lumineux monochromatique d'intensité I , issu de la source (laser), situé sur l'axe optique est divisé en 2 en tombant sur la lame séparatrice semi-réfléchissante qui fait un angle de 45° avec l'axe. Le 1^{er} rayon, d'intensité $I/2$, arrive sur le miroir plan M_1 distant de la lame de d_1 avec un angle d'incidence $i = 0$. Il est ensuite réfléchi et atteint finalement l'écran après avoir traversé la lame (fig. 22a). Le second rayon, de même amplitude que le 1^{er}, tombe sur le miroir M_2 , perpendiculaire à M_1 , lui aussi avec une incidence nulle, distant de d_2 de la séparatrice, il y est réfléchi et arrive sur l'écran (fig. 22b). Ainsi, après la 2^{nde} traversée de la séparatrice, les 2 rayons se recombinent et se propagent tous deux en direction de l'écran sur lequel sera observée la figure d'interférence (fig. 22c).

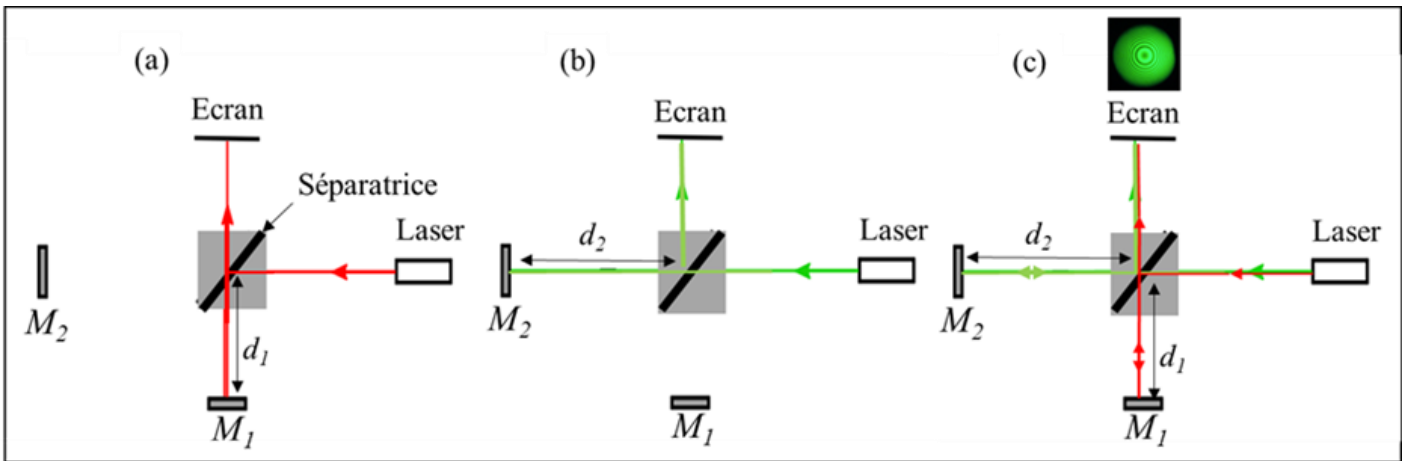


Figure 22 : Récapitulatif des schémas des trajets lumineux à travers l'interféromètre en configuration lame d'air : (a) Le faisceau se réfléchit sur la séparatrice puis sur le miroir M_1 et se dirige ensuite vers l'écran, (b) Le faisceau traverse la séparatrice puis se réfléchit sur le miroir M_2 avant de se diriger vers l'écran, (c) récapitulatif des trajets des 2 faisceaux lumineux issus de la source laser, traversant l'interféromètre et se rejoignant sur un écran (ou sur un détecteur) à la sortie du Michelson.

Les franges circulaires alternativement lumineuses et sombres que l'on observe sur l'écran sont également appelées franges d'égal inclinaison.

Remarque 1 : Lorsque l'on utilise une source monochromatique étendue (non ponctuelle), cette source est alors équivalente à un ensemble d'émetteurs ponctuels incohérents entre eux dont les intensités produites (système d'anneaux) s'ajoutent générant alors une figure d'interférence brouillée sur l'écran.

Remarque 2 : Lorsque l'on utilise une source ponctuelle polychromatique, chaque longueur d'onde se comporte comme une source monochromatique incohérente avec les autres, donnant lieu ainsi à une figure d'interférence qui est la superposition des intensités pour chaque longueur d'onde. (fig. 23)

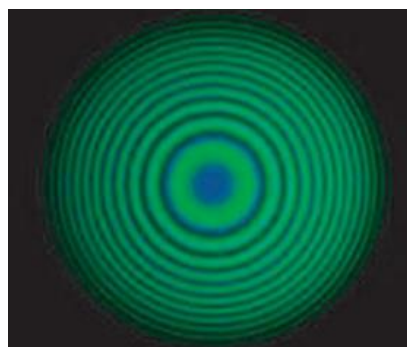


Figure 23 : Figure d'interférence obtenue à partir d'une source lumineuse polychromatique

C- Superposition des ondes : généralités (notions théoriques)

On admettra que les ondes issues de M_1 (ou M'_1) et M_2 sont sphériques. Nous ne rentrerons pas dans le détail du développement mathématique ici, nous dirons simplement, qu'au point N d'un écran, le champ électrique de l'onde résultante est la somme des champs E_1 et E_2 associés aux ondes issues de M_1 et M_2 (ou M'_1) respectivement

$$E = E_1 + E_2$$

♦ Soit la quantité $\delta = d_2 - d_1$, la **différence de marche** (ou **de chemins optiques**) entre les deux rayons

♦ $\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ est la **différence de phase** (ou déphasage) entre les deux ondes

L'intensité de l'onde au point N de l'écran sera donc : $I = E\bar{E}$

Soit

$$I = 4E_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi\delta}{\lambda}\right) = 4I_0 \cos^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

Pour rappel, chacune des ondes a une intensité de $I_0 = E_0^2$

Remarque : on voit qu'au maximum I vaut $4I_0$, ce qui ne correspond pas à la somme des intensités des deux ondes.

L'intensité lumineuse sera répartie de manière périodique. Ainsi, sur l'écran, la variation de l'intensité sera de la forme suivante (Fig. 24) :

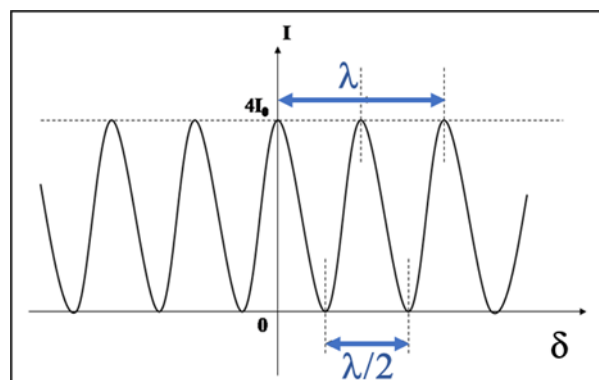


Figure 24 : Répartition de l'intensité lumineuse d'une figure d'interférence sur un écran ou un détecteur en fonction de la différence de marche δ

P (ordre d'interférence) étant un nombre entier relatif,

On aura alors **I maximale** (interférences constructives) pour $\delta = p\lambda$

- **I = 0** (interférences destructives) pour $\delta = (2p + 1)\frac{\lambda}{2}$

D- Manipulation

Applications : L'expérience de l'interféromètre de Michelson permet de visualiser les principes d'interférence des ondes. En utilisant la variation de la différence de chemin optique causée par une lame d'air, il est possible de déterminer des épaisseurs de matériaux transparents, des variations d'indice de réfraction ou encore de mesurer la longueur d'onde d'une source lumineuse avec une grande exactitude.

Lors de ce TP, nous réaliserons une expérience classique qui consiste à utiliser cette configuration pour mesurer la longueur d'onde d'un laser.

Mesure de la longueur d'onde d'un laser

Cette mesure est effectuée par déplacement contrôlé d'un miroir, qui provoque une modification du motif d'interférence. Selon la direction dans laquelle le miroir est déplacé par rapport au second miroir, les cercles concentriques s'étendent à partir du centre (avec de nouveaux apparaissant constamment au centre) ou ils se rétrécissent au centre (ils disparaissent).

Prenons le cas, par exemple, où il y a une interférence constructive au centre de la figure, c'est-à-dire une différence entre les bras de l'interféromètre sur l'axe optique égale un multiple de la longueur d'onde. Lorsque le miroir est décalé de $\lambda/2$, le chemin optique (différence de longueur des deux bras) a changé d'une longueur d'onde complète ($\lambda/2$ à l'aller + $\lambda/2$ au retour), en conséquence le système sera là encore en condition d'interférence constructive (cf § C.) et le centre de la figure sera donc à nouveau visible / lumineux. Cela signifie que le déplacement du miroir d'une distance d égale à la moitié de la longueur d'onde génère une transition lumière-obscurité-lumière.

Remarque : Lors de la prise de mesures, le sens de translation du miroir ne doit pas changer. Ainsi il ne faut pas inverser pas le sens de rotation de la vis micrométrique pendant la mesure.

Matériel Nécessaire

Laser : Source de lumière cohérente, monochromatique.

Le Michelson : Composé d'un diviseur de faisceau, de deux miroirs (un fixe et un mobile), et d'un détecteur ou d'écran pour observer les figures d'interférence.

Dispositif de Mesure de Déplacement : Un système précis pour mesurer le déplacement du miroir mobile, comme une vis micrométrique.

Étapes de l'Expérience / Préparation de l'Interféromètre : Après avoir aligné le laser de manière à ce que le faisceau entre dans l'interféromètre, les miroirs ont été ajustés de sorte que les faisceaux réfléchis se recombinaient au niveau de la séparatrice et créent des franges d'interférence visibles sur l'écran.

Observation des Franges d'Interférence : Si un des miroirs est décalé, la différence de longueur entre les bras de l'interféromètre change et les transitions lumière-obscureté-lumière se produisent au centre (comme résumée par le tracé d'intensité de la *figure 10*).

Déplacement du Miroir Mobile : Déplacer lentement le miroir mobile en utilisant la vis micrométrique qui aura été initialement positionnée sur « 0 ».

Compter le nombre de franges d'interférence, c'est-à-dire le nombre de transition lumière-obscureté-lumière (m) qui passent en un point de référence fixe sur l'écran.

Mesure du Déplacement : Notez la distance d que le miroir mobile a parcourue pendant que les m franges ont été comptées. Ce déplacement peut être mesuré à l'aide de la vis micrométrique ($1 \text{ div} = 1\mu\text{m}$).

Calcul de la Longueur d'Onde : La longueur d'onde λ du laser peut être déterminée en utilisant la relation entre le déplacement du miroir d , le nombre de franges déplacées m , et la longueur d'onde de la lumière λ .

Formule de Calcul

Chaque déplacement d'une frange correspond à une variation de la différence de chemin optique δ égale à une longueur d'onde λ . Comme nous l'avons vu précédemment, en déplaçant le miroir d'une distance d , la différence de chemin optique change de $2d$ (car le faisceau parcourt la distance deux fois, 1 fois à aller et 1 fois au retour).

$$m \cdot \lambda = 2d \text{ d'où } \lambda = 2d/m$$

Conclusion

L'utilisation d'un interféromètre de Michelson pour mesurer la longueur d'onde d'un laser repose sur la précision de la mesure du déplacement du miroir mobile et du comptage des franges d'interférence. Cette méthode est largement utilisée pour son exactitude et sa simplicité.

II. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE – EMISSION DE FLAMME

II.a. Mise en évidence

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'émission de flamme (EF), encore appelée photométrie de flamme, permettent de doser dans toutes sortes d'échantillons, un ou plusieurs éléments prédéfinis (métaux ou non métaux) choisis dans une liste en contenant environ 70. La grande sensibilité de ces méthodes permet de mesurer pour certains éléments des concentrations inférieures au $\mu\text{g/L}$. Les applications sont très nombreuses.

Pour comprendre le principe de l'absorption atomique on peut se reporter aux expériences de Kirchhoff, vieilles de plus d'un siècle, dans lesquelles il a été montré que les gaz incandescents absorbent aux mêmes longueurs d'ondes 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 27).

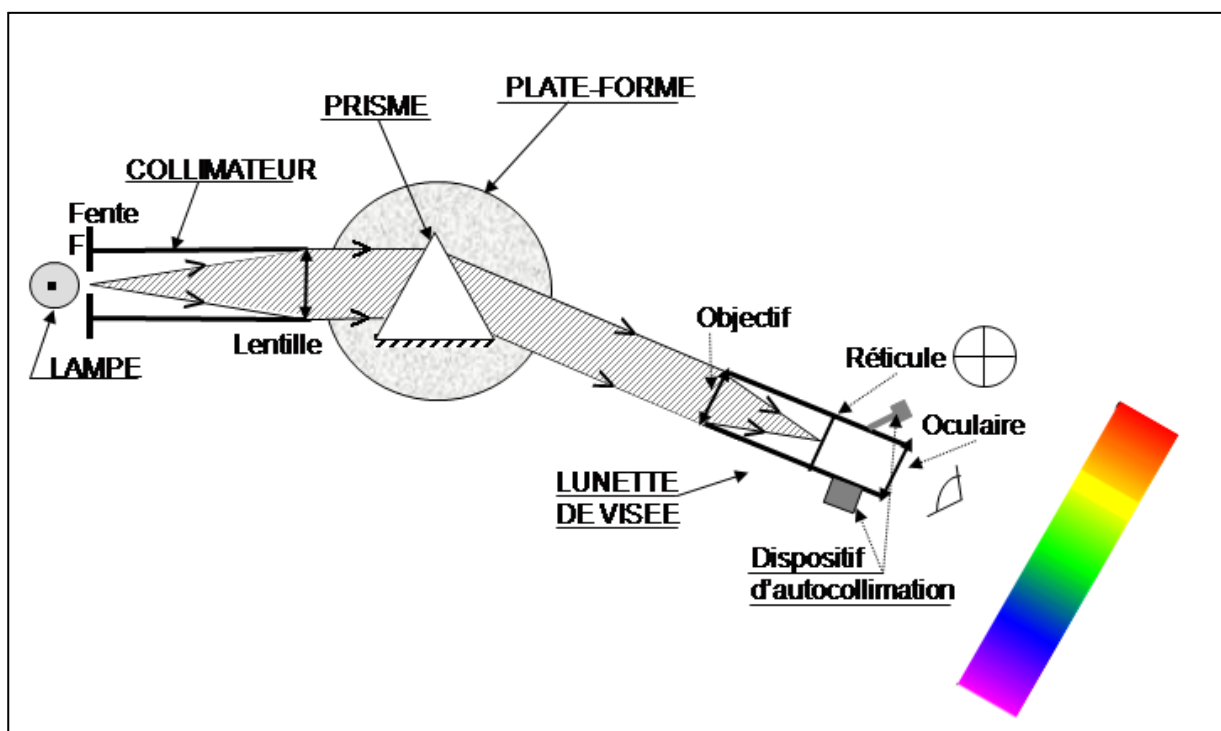


Figure 27 : Dispositif expérimental permettant d'observer le spectre continu de la lumière blanche

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 (image de la fente d'entrée) dont le doublet jaune bien connu et situé à 589 nm (figure 28). Cette partie de l'expérience illustre l'émission de flamme.

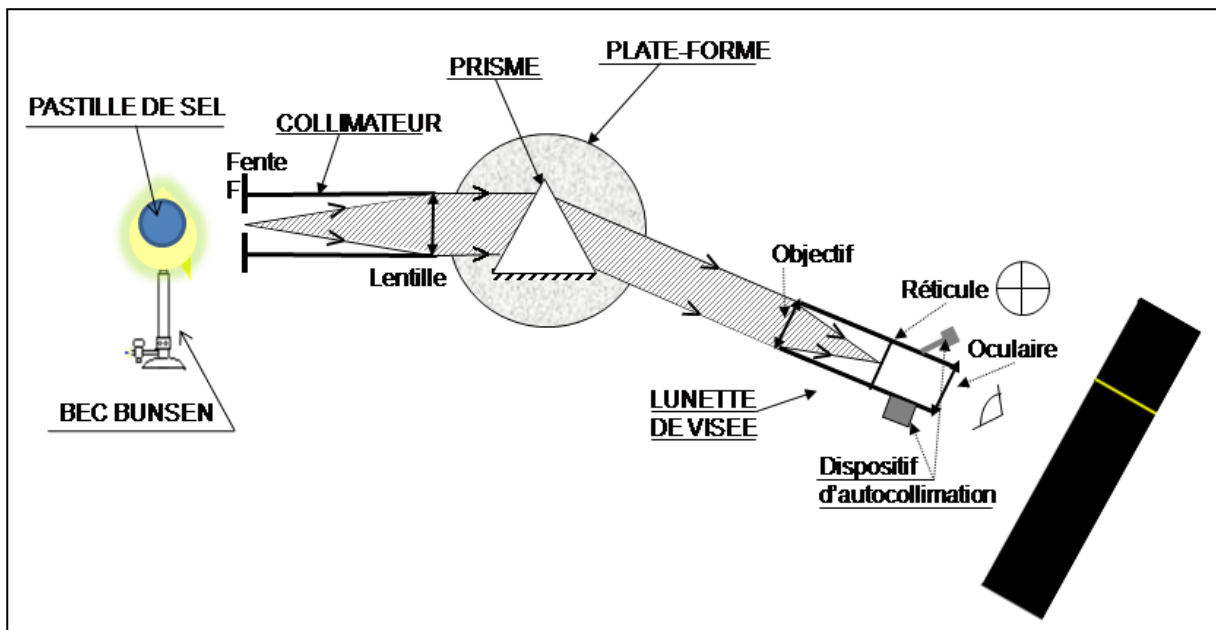


Figure 28 : Dispositif expérimental permettant d'observer le spectre d'émission du sodium

Cette expérience traduit l'existence d'états d'énergie potentielle définis pour tout atome, états qui dépendent de la configuration électronique de cet atome. Lorsqu'un atome à l'état libre est porté à température élevée ou irradié avec une source lumineuse du domaine proche du proche UV/Visible, on provoque le passage d'un de ses électrons externes, de l'état fondamental où il se trouve normalement, vers un état excité. Ce transfert correspond à une absorption d'énergie. Inversement, lorsque l'atome revient spontanément à son état fondamental, il peut ré-émettre cet excédent d'énergie sous forme d'un ou plusieurs photons. Dans l'expérience précédemment décrite, la flamme provoque les transitions les plus probables de l'atome de sodium (figure 28).

Enfin, si on associe sur le même trajet optique les deux sources précédentes, arc électrique (lumière blanche) puis flamme du bec Bunsen, on obtient un spectre qui, contrairement à la figure 1 comporte des raies sombres à l'endroit des raies d'émission du sodium (figure 29).

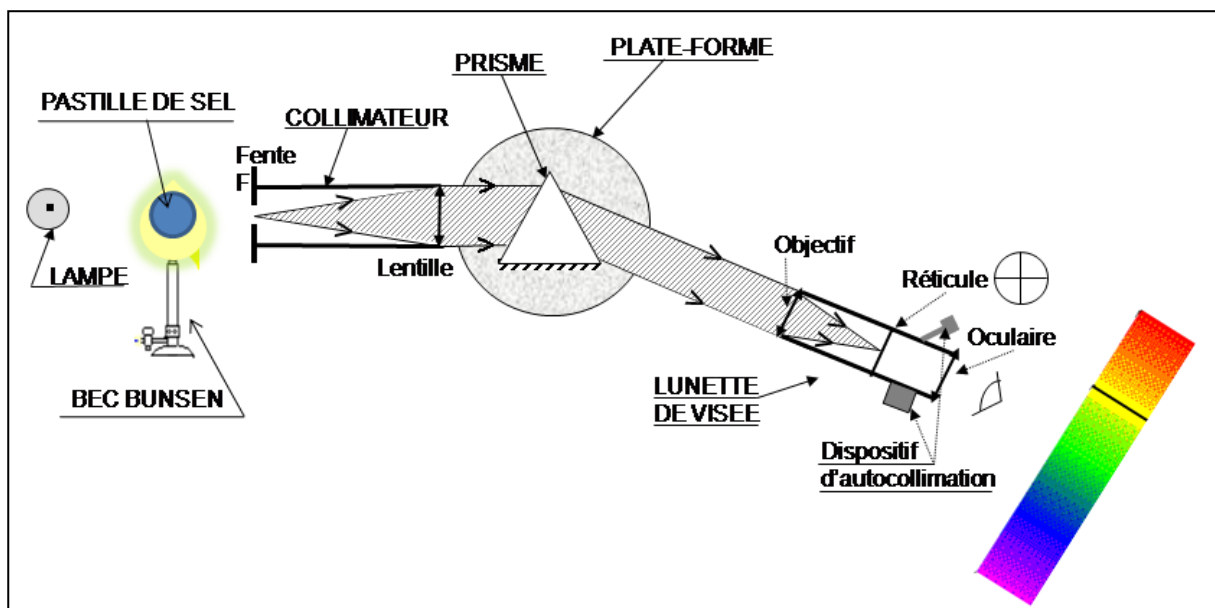


Figure 29 : Dispositif expérimental permettant d'observer le spectre d'absorption du sodium

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 émettent quand ils sont excités. C'est une manifestation de l'absorption atomique.

II.b. Application aux appareils actuels

Pour doser un élément par l'une ou l'autre de ces méthodes, il doit être sous la forme d'atomes libres. L'échantillon est donc porté dans l'appareil à une température d'au moins 2000°C afin de dissocier toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles se trouve l'élément considéré ainsi que tout le reste de l'échantillon. Deux dispositifs thermiques coexistent : l'un est constitué par un brûleur alimenté par un mélange gazeux comburant/combustible, l'autre par un four électrique tubulaire de petite taille. Dans le premier montage, qui convient pour la plupart des éléments, une solution aqueuse de l'échantillon est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme. Dans le second, l'échantillon est déposé dans un petit tube en graphite ouvert à ses deux extrémités, où il est volatilisé. Ce montage, plus coûteux, est beaucoup plus sensible pour les éléments réfractaires (V, Mo, Zr). Dans les deux cas le trajet optique source/détecteur traverse la zone contenant les atomes de l'élément passé à l'état libre (sorte de nuage formé d'un gaz d'atomes).

- En **absorption atomique**, la concentration est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse convenable.
- En **émission de flamme**, au contraire, on mesure l'intensité des radiations émises par la fraction des atomes passés à l'état excité par simple effet thermique.

En absorption atomique comme en émission de flamme, la mesure d'intensité lumineuse est faite à une longueur d'onde spécifique de l'élément analysé. En général, il est préférable de baser les mesures sur l'absorption atomique plutôt que sur l'émission de flamme car les atomes restent quasiment tous à l'état fondamental et aussi car les spectres d'absorption sont plus simples que les spectres d'émission.

Le dosage des éléments par ces méthodes implique que l'on puisse relier leur concentration à l'intensité de l'absorption ou de l'émission lumineuse correspondante et nécessite donc l'établissement au préalable d'une courbe d'étalonnage réalisée à partir de solutions synthétiques de concentrations croissantes.

II.c. Contenu de la séance

Lors de ce TP, nous visualiserons les spectres d'émission de différentes sources lumineuses (Cd, Hg, Na ...) en utilisant un goniomètre sur lequel sera installé un prisme qui permettra de les décomposer.

II.c.1. Matériel utilisé

II.c.1.1. Le prisme : rappel

Le prisme utilisé en T.P. est un bloc de verre limité par une surface prismatique comme son nom l'indique. Du point de vue optique, c'est un dispositif constitué d'un milieu réfringent d'indice n , limité par deux faces polies (dioptries plans), l'autre face, sans intérêt, est dépolie. Cette face dépolie, opposée à l'arête, s'appelle la base.

Le prisme est caractérisé par (figure 30) :

- son angle A (angle dièdre entre les deux faces) ;
- son arête (intersection entre les deux faces) qui permet de repérer l'orientation du prisme dans l'espace

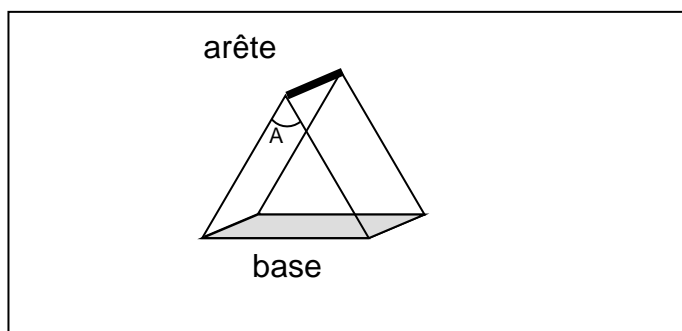


Figure 30 : Prisme d'angle A , la base est la face grisée

Le prisme en lumière monochromatique

D'après les lois de la réfraction, lorsqu'un rayon lumineux franchit une interface entre 2 milieux, celui-ci est dévié. Ainsi, lorsque le faisceau lumineux monochromatique, issu d'une source S , pénètre dans le prisme (1^{ère} interface : air/verre), sa trajectoire est déviée

conformément aux lois de la réfraction. De la même façon, il est à nouveau dévié lorsqu'il franchit la seconde interface (verre/air) lorsqu'il ressort du prisme. Concrètement, si l'on considère un rayon SI de ce faisceau (figure 31), il est réfracté au point I en pénétrant dans le prisme puis, de nouveau en I', en sortant du prisme. Les angles d'incidence i, r et i', r' satisfont respectivement aux lois de Snell-Descartes :

$$\begin{cases} \sin i = n \sin r \\ \sin i' = n \sin r' \end{cases}$$

où n désigne l'indice de réfraction du prisme. Le prisme est situé dans l'air dont l'indice de réfraction vaut 1.

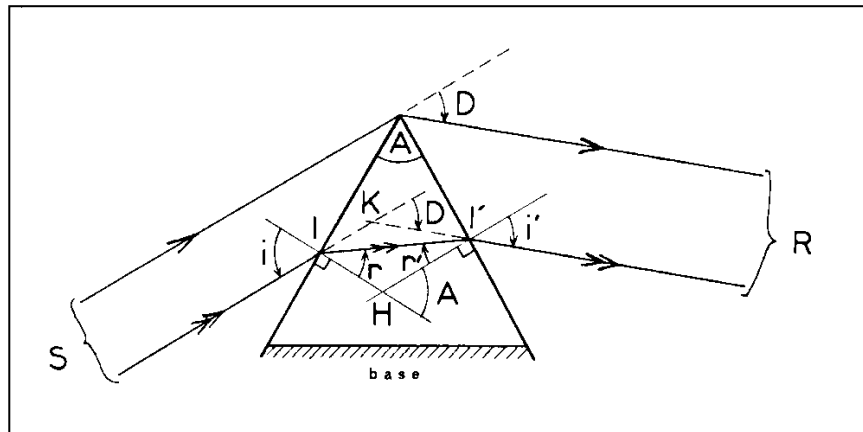


Figure 31 : Schéma des rayons lumineux traversant un prisme

On appelle angle de déviation, D , l'angle entre la direction du rayon incident SI et la direction du rayon émergent I'R.

Les plans de section principale du prisme sont les plans perpendiculaires à l'arête du prisme.

Le prisme en lumière polychromatique

Lorsqu'un rayon lumineux composé de plusieurs longueurs d'onde traverse un prisme, l'indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde, on observe au niveau du rayon émergeant une décomposition de la lumière ; c'est le phénomène de dispersion.

Conditions optiques de bon fonctionnement

- 1- Le faisceau incident doit être formé de rayons parallèles de sorte que chaque rayon arrive sur le dioptre d'entrée avec le même angle d'incidence i . La trajectoire des rayons ne dépendant que de l'angle i , cette condition assure leur parallélisme à l'intérieur du prisme et à l'émergence.
- 2- Chaque rayon du faisceau doit se propager dans un plan de section principale du prisme.

Conditions d'émergence

L'angle d'incidence i peut prendre toutes les valeurs possibles de 0° à $+90^\circ$. Cependant, pour certaines valeurs de i ($i \leq i_0$) aucun rayon ne ressort du prisme (mis à part le rayon réfléchi sur la face d'entrée qui ne nous intéresse pas ici). La nécessité d'avoir un faisceau émergeant impose donc de travailler dans un domaine plus restreint de valeurs de i , soit $i_0 \leq i \leq 90^\circ$.

II.c.1.2. Le goniomètre

Le goniomètre (voir figure 32) est un appareil destiné à mesurer l'angle entre les directions de deux faisceaux lumineux.

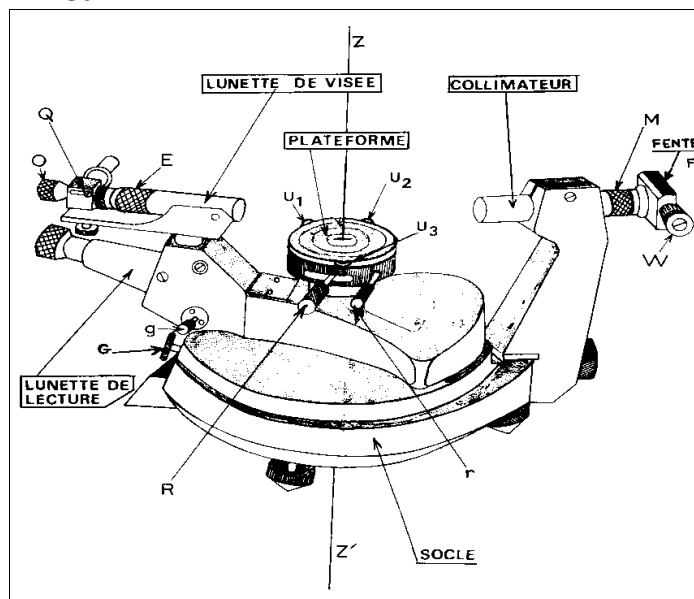


Figure 32 : Représentation schématique du goniomètre

II.c.1.3. Les sources lumineuses

La lampe spectrale : exemple de la lampe Hg/Cd

Une lampe spectrale est constituée d'une ampoule contenant un gaz sous basse pression. Les atomes du gaz sont ionisés par des décharges électriques périodiques. La recombinaison d'un ion avec un électron donne un atome qui retourne dans son état fondamental en émettant un ou plusieurs photons correspondant aux transitions entre ses différents niveaux d'énergie. La lumière émise par la lampe est donc composée d'un ensemble de radiations monochromatiques plus ou moins intenses qu'on appelle spectre d'émission et qui est caractéristique du gaz. Lorsque le gaz est un mélange, la lumière émise est la superposition des spectres d'émission des différents constituants du gaz, par exemple la lampe spectrale Hg-Cd contient un mélange de vapeurs de mercure (Hg) et de cadmium (Cd), les radiations monochromatiques émises proviennent soit du mercure soit du cadmium. Bien que le spectre d'émission de cette lampe s'étende de l'U.V. à l'I.R., la partie décelable à l'œil est réduite à une dizaine de radiations décrites dans le tableau suivant (tableau 01):

| gaz | raie | λ (nm) | couleur | intensité |
|-----|-----------------|----------------|---------|-------------|
| Cd | R | 643,8 | rouge | moyenne |
| Hg | J ₁ | 579,1 | jaune | très forte |
| Hg | J ₂ | 577,0 | jaune | très forte |
| Hg | Ve ₁ | 546,1 | vert | très forte |
| Cd | Ve ₂ | 508,6 | vert | forte |
| Cd | B ₁ | 480,8 | bleu | forte |
| Cd | B ₁ | 467,8 | bleu | forte |
| Hg | I | 435,8 | indigo | moyenne |
| Hg | V ₁ | 407,8 | violet | très faible |
| Hg | V ₂ | 404,7 | violet | faible |

Tableau 01 : Radiations observables dans le visible d'une lampe spectrale Hg-Cd

L'allure du spectre d'émission correspondant est représentée sur la figure 33.

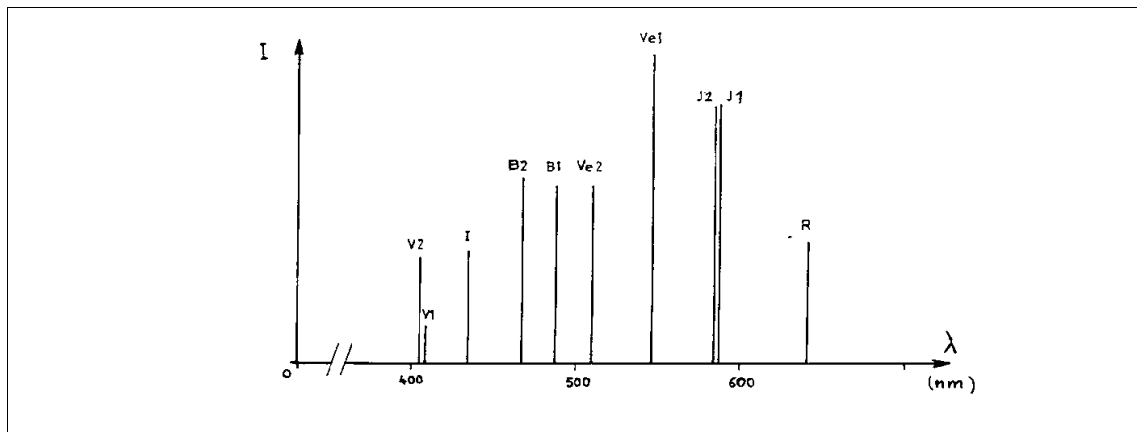


Figure 33 : Spectre de raies de la lampe Hg/Cd dans le visible

La figure 34 montre le spectre obtenu avec une lampe spectrale Hg-Cd.

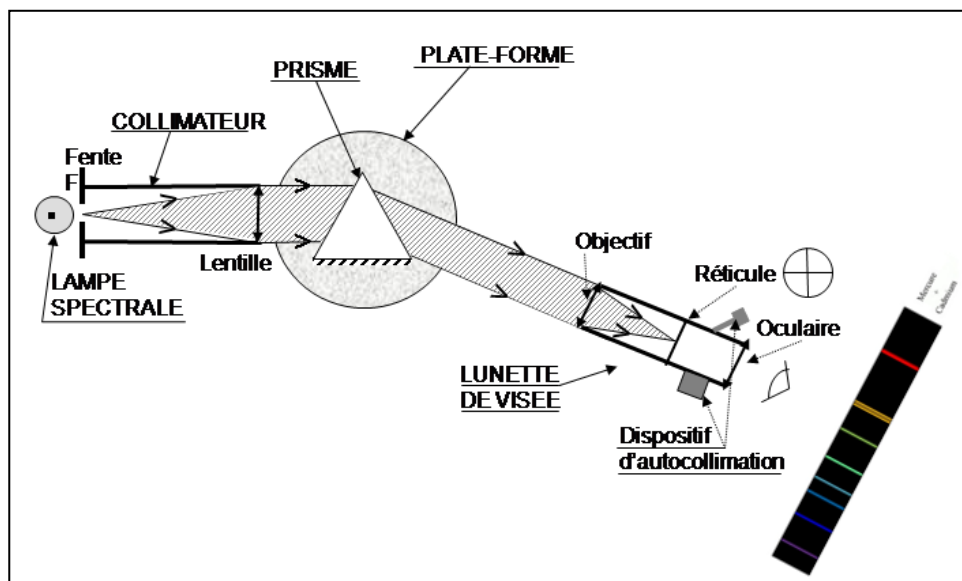


Figure 34 : Visualisation du spectre de raies d'une lampe spectrale Hg-Cd

II.d. MANIPULATION

Pour des raisons pratiques, nous ne réaliserons pas d'observation directe de spectre d'absorption atomique comme décrit précédemment, mais nous visualiserons des spectres d'émission en utilisant une lampe à incandescence (décrite précédemment) d'une part et une lampe spectrale (Hg-Cd) d'autre part. Avec cette dernière il vous sera demandé de mesurer les angles de déviation de différentes radiations.

Séance2.ii : Identification d'une matière première (paracétamol), et recherche d'une fonction spécifique d'un composé organique par spectroscopie IR

I. RAPPEL

Le rayonnement infrarouge (IR) occupe la portion du spectre électromagnétique comprise entre celle du visible et celles des micro-ondes.

Il est divisé en : proche IR (0,7 et 2,5 μm),
IR moyen (2,5 et 50 μm)
et IR lointain (50 et 1000 μm).

Le principe de la spectroscopie IR est tout à fait semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible.

En UV/visible, les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge moyen) voire de rotation (infrarouge lointain).

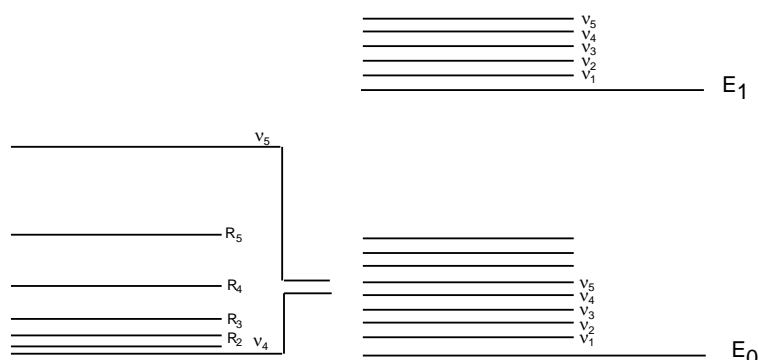


Figure 34 : Niveaux énergétiques théoriques d'une molécule; E₀, E₁: énergie électronique, hv₁, hv₂, hv₃: énergie de vibration, R₁, R₂: énergie de rotation

Les longueurs d'onde absorbées par les molécules en tant qu'énergie de vibration vont de 2,5 μm à 25 μm . On préfère utiliser l'inverse de la longueur d'onde :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C} \quad (22) \quad \text{appelé nombre d'onde et exprimé en cm}^{-1} \text{ (à ne pas confondre avec la fréquence).}$$

Les spectres IR moyen sont donc tracés dans l'intervalle maximal [400-4000] cm^{-1} . La grandeur portée en ordonnée étant la transmittance $T=I/I_0$ ou l'absorbance (ou densité optique) $A= \log(I/I_0)$, I étant l'intensité transmise par la référence.

Attention : ne pas confondre la fréquence ν en Hertz et le nombre d'onde $\bar{\nu}$ en cm^{-1}

I.a. Types de vibrations :

Il existe deux types de vibrations moléculaires : les élongations (valences) et les déformations.

- Une vibration d'élongation (valence) est un mouvement rythmique le long de l'axe de la liaison impliquant l'augmentation et la diminution de la distance *inter*-atomique.
- Une déformation angulaire consiste en une variation de l'angle formé par deux liaisons successives.

I.b. Modèles classique et quantique :

En mécanique classique, ces vibrations peuvent être expliquées en partie en se basant sur le modèle d'un oscillateur harmonique. Une liaison entre deux atomes A et B, de masses m_A et m_B respectivement, peut donc être modélisée par un ressort de raideur k dont la fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (23)$$

$$\mu \text{ étant la masse réduite} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (24)$$

Comme on peut le constater de l'équation (23), plus la constante de raideur est grande plus le nombre d'ondes est élevé. Au contraire, plus la masse réduite est importante plus le nombre d'ondes est faible.

La valeur de k est approximativement $5 \cdot 10^5$ dynes/cm pour des liaisons simples et environ deux à trois fois plus pour les doubles et triples liaisons, respectivement (tableau 02).

Application de la formule à l'élongation d'une liaison C-H :

La masse d'un atome de carbone est de : $12,01/6,02 \cdot 10^{23} = 1,99 \cdot 10^{-23}$ g, tandis que celle d'un atome d'hydrogène est de : $1,01/6,02 \cdot 10^{23} = 1,67 \cdot 10^{-24}$ g.

Ceci donne une masse réduite de : $\mu = \frac{1,99 \cdot 10^{-23} \times 1,67 \cdot 10^{-24}}{1,99 \cdot 10^{-23} + 1,67 \cdot 10^{-24}} = 1,54 \cdot 10^{-24}$ g

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{5 \cdot 10^5}{1,54 \cdot 10^{-24}}} = 3024 \text{ cm}^{-1}$$

Expérimentalement, les vibrations d'élongation des liaisons C-H associées à des groupes méthyles et méthylènes, s'observent généralement entre 2960 et 2850 cm^{-1} . Le calcul n'est pas très précis à cause d'effets environnementaux *intra*-moléculaires, ignorés ici.

Tableau 02 : Régions d'absorption IR calculées par la loi de Hooke

| Type de liaison | Constante de force en dyne/cm | Région d'absorption (cm ⁻¹) | |
|-----------------|----------------------------------|---|-----------|
| | | Calculée | Observée |
| C-O | 5,0 .10 ⁵ | 1113 | 1300-800 |
| C-C | 4,5 .10 ⁵ | 1128 | 1300-800 |
| C-N | 4,9 .10 ⁵ | 1135 | 1250-1000 |
| C=C | 9,7 .10 ⁵ | 1657 | 1900-1500 |
| C=O | 12,1 .10 ⁵ | 1731 | 1850-1600 |
| C≡C | 15,6 .10 ⁵ | 2101 | 2150-2100 |
| C-D | 5,0 .10 ⁵ | 2225 | 2250-2080 |
| C-H | 5,0 .10 ⁵ | 3032 | 3000-2850 |
| O-H | 7,0 .10 ⁵ | 3553 | 3800-2700 |

Ces exemples sont limités aux vibrations d'élongation (valence). Le calcul des positions des vibrations de déformation n'est pas traité dans ce poly.

Ces vibrations peuvent être expliquées en mécanique quantique en quantifiant l'énergie $E = h\bar{\nu}c\left(n + \frac{1}{2}\right)$ (25), n étant le nombre quantique et $\bar{\nu}$ le nombre d'onde.

I.c. Modes de vibrations :

Une molécule possédant N atomes peut être considérée comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. L'envoi d'un faisceau IR sur la molécule permet d'exciter simultanément tous ses oscillateurs (les élongations et les déformations). A N atomes la molécule possède **3N-6** degrés de libertés (3 correspondant à la translation de la molécule et 3 à sa rotations) ce qui laissent 3N-6 modes de vibrations possibles dis : **modes de vibrations normaux**. (Pour les molécules linéaires 2 angles permettent de décrire sa rotation : elles ont donc 3N-5 modes de vibrations normaux).

Aux 3N-6 modes de vibrations s'ajoutent :

- les harmoniques (2v principalement) des bandes les plus intenses. Les harmoniques sont de faibles intensités donc non visibles que si la bande fondamentale est très intense ou si son intensité est renforcée par résonance avec une autre bande.
- Les bandes de combinaison $\nu_1 + \nu_2$ résultant de l'excitation simultanée de plusieurs vibrations. Leurs intensités sont très faibles.

Pour qu'une vibration soit détectée en IR il faut qu'elle induise un changement du moment dipolaire de la molécule. Les absorptions IR les plus fortes sont donc dues à des groupes très polaires tels C=O, N-O, O-H...

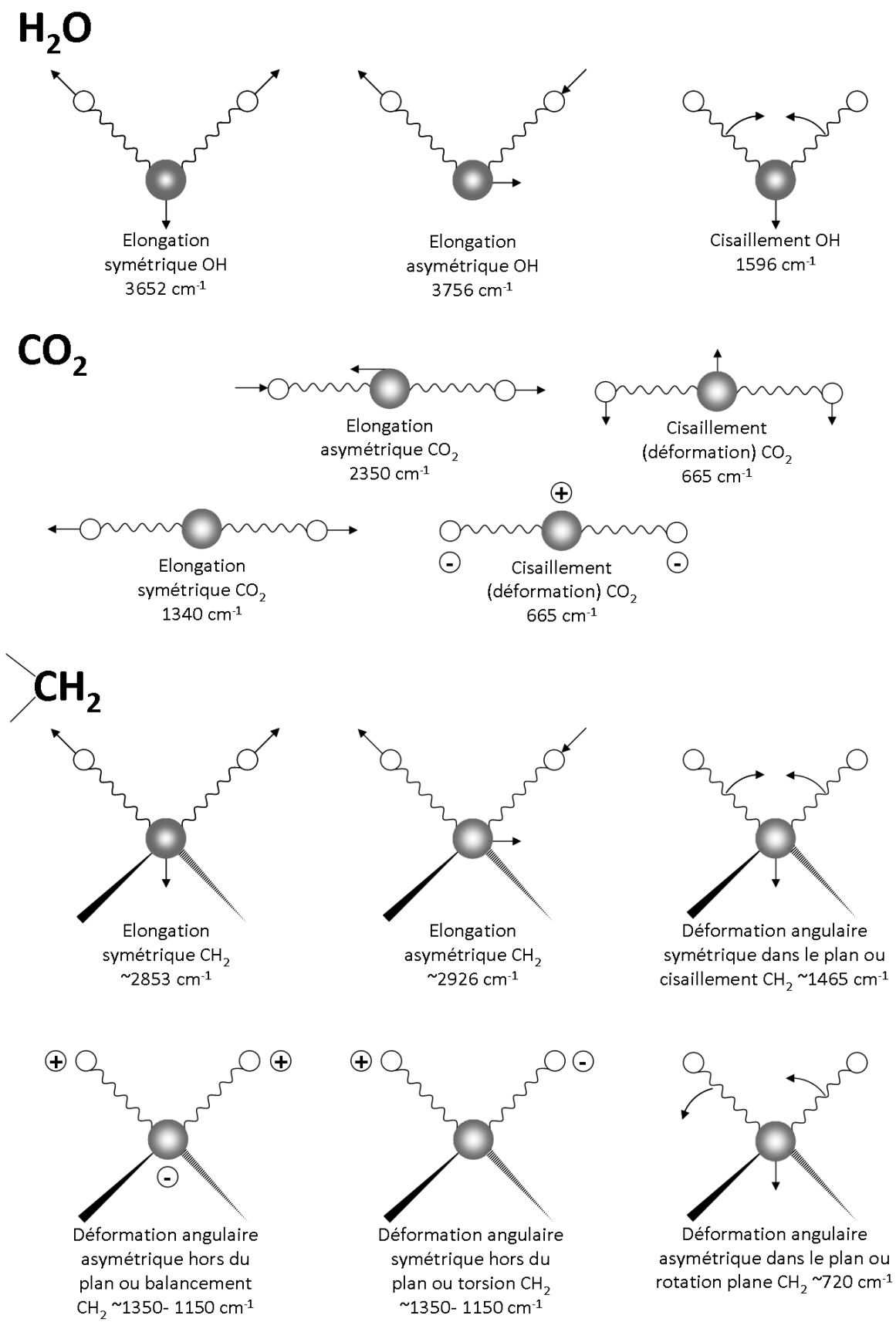


Figure 35 : (en haut) Modes de vibrations pour la molécule d'eau. (Au milieu) Modes de vibrations pour le CO₂ linéaire. (En bas) Modes de vibrations pour un groupe CH₂.

FREQUENCES CARACTERISTIQUES D'ABSORPTION INFRAROUGE (cm⁻¹)

Intensités en absorption infrarouge :

| | |
|---|----------|
| F | forte |
| m | moyenne |
| f | faible |
| v | variable |

| ALCANES | | | ALCENES | | |
|---|--------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------|---|
| <u>Valence C-H</u> | | | <u>Valence C=C</u> | | |
| -CH ₃ | 2975-2950 | m | C=C non conj. | 1680-1620 | v |
| | 2885-2860 | m | CHR=CH ₂ | 1645-1640 | v |
| -CH ₂ | 2940-2915 | m | CHR=CHR' cis | 1665-1635 | v |
| | 2870-2845 | m | CHR=CHR' trans | 1675-1665 | v |
| -CH- | 2900-2880 | f | CRR'=CH ₂ | 1660-1640 | v |
| -CH ₂ - (cyclopropane) | 3080-3040 | v | CRR'=CHR'' | 1675-1665 | v |
| | | | CRR'=CR''R''' | 1690-1670 | f |
| | | | C=C conjugué avec | | |
| | | | Un phényle | ~ 1625 | F |
| | | | C=O ou C=C | 1660-1580 | F |
| | | | <u>Valence et déformation C-H</u> | | |
| | <u>Déformation C-H</u> | | CHR=CH ₂ | 3040-3010 | m |
| δ _{as} CH ₃ | 1470-1435 | m | | 3095-3075 | m |
| δ _s CH ₃ | 1385-1370 | F | | 1420-1410 | f |
| δ _s C(CH ₃) ₂ | 1385-1380 | F (1) | | 1300-1290 | v |
| | 1370-1365 | F (1) | | 995-985 | m |
| δ _s C(CH ₃) ₃ | 1395-1385 | m(½) | | 915-905 | F |
| | 1370-1360 | F (1) | | 1850-1800 | m |
| -CH ₂ - | 1480-1440 | m | | | |
| -CH- | ~1340 | f | | | |
| | | | harmonique | | |
| | <u>Vibrations du squelette</u> | | | | |
| C(CH ₃) ₂ | 1175-1165 | m | CHR=CHR' cis | 3040-3010 | m |
| | 1170-1140 | m | | 1420-1400 | f |
| | 840-790 | v | | 730-665 | F |
| C(CH ₃) ₃ | 1255-1245 | F | CHR=CHR' trans | 3040-3010 | m |
| | 1250-1200 | m | | 1310-1290 | f |
| -(CH ₂) _n - | | | | 980-960 | F |
| n=1 | 815-800 | f | CRR'=CH ₂ | 3095-3075 | m |
| 2 adjacents | 760-745 | f | | 1420-1410 | f |
| 3 adjacents | 750-730 | v | | 895-885 | F |
| ≥ 4 adjacents | ~720 | v | harmonique | 1800-1780 | m |
| -CH ₂ - (cyclopropane) | 1020-1000 | m | CRR'=CHR'' | 3040-3010 | m |
| | | | | 850-790 | m |

ALCYNES ET ALLENES

| <u>Alcyne</u> | | | |
|--------------------|-----------|---|---|
| RC≡CH ₃ | 3310-3300 | m | |
| | 2140-2100 | | f |
| RC≡CR' | 2260-2190 | v | |
| <u>Allènes</u> | | | |
| C=C=C | 1970-1950 | m | |
| | ~ 1060 | | m |

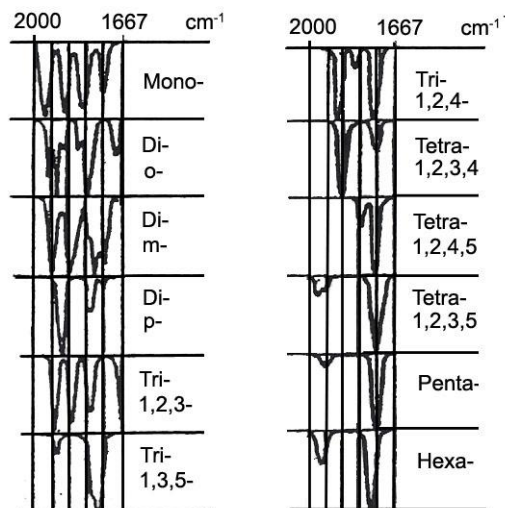
COMPOSES HOMOCYCLIQUES AROMATIQUES

| <u>Valence</u> | | | |
|----------------|-----------|--|-------|
| C-H | 3080-3030 | | m à f |
| C=C | 1625-1575 | | v |
| | 1590-1575 | | v |
| | 1525-1475 | | v |
| | 1465-1440 | | v |

Déformation C-H hors du plan

| | | | |
|-------------------------|-------|---------|---|
| monosubstitution | | 770-730 | F |
| 5 atomes H adjacents | | 710-690 | F |
| Disubstitution en 1:2 | | 770-735 | F |
| 4 H adjacents | | | |
| disubst. 1:3 | 1 H | 900-860 | m |
| | 3 H | 810-750 | F |
| | 3 H | 720-685 | m |
| subst. 1:4 et 1:2:3:4 | | 860-800 | F |
| trisubstit. 1:2:3 | (3 H) | 800-770 | F |
| | (3 H) | 720-685 | m |
| trisubstit. 1:2:4 | (2 H) | 860-800 | F |
| | (1 H) | 900-860 | m |
| trisubstit. 1:3:5 | (1H) | 900-860 | m |
| | (1 H) | 865-810 | F |
| | (1 H) | 730-675 | F |
| subst. 1:2:3:5, 1:2:4:5 | | | |
| et 1:2:3:4:5 | | 900-860 | m |

Dans la région de 2000 à 1600 cm⁻¹, on peut observer des harmoniques ou des bandes de combinaison. Leur nombre et leur position et leur intensité relative dépend du type de substitution. Généralement de faible intensité, elles peuvent servir de confirmation de la substitution, mais on doit opérer en solution concentrée et en l'absence d'autres absorptions gênantes dans cette zone.



ALCOOLS ET PHENOLS

| <u>Valence O-H</u> | | | |
|---|--|-----------|---|
| OH libres | | 3670-3580 | v |
| OH liés (liaison H) | | | |
| - intermoléculaire (changement d'intensité et déplacements de fréquence par dilution) | | | |
| ass. en dimères | | 3550-3450 | v |
| ass. en polymères | | 3400-3230 | F |
| - intramoléculaires* | | 3590-3420 | v |
| - chélates* | | 3200-1700 | f |
| * pas de changement par dilution | | | |
| tropolones | | ~ 3100 | |
| - OD | | 2780-2400 | v |

Valence C-O et déformation O-H dans le plan

| | | |
|-------------------------|-----------|---|
| alcools primaires vCO | 1075-1000 | F |
| δOH | 1350-1260 | F |
| alcools secondaires vCO | 1120-1030 | F |
| δOH | 1350-1260 | F |
| alcools tertiaires vCO | 1170-1100 | F |
| δOH | 1410-1310 | F |
| phénols vCO | 1230-1140 | F |
| δOH | 1410-1310 | F |

ALDEHYDES

| <u>Valence C=O</u> | | |
|------------------------------|-----------|---|
| aliphatiques sat. | 1740-1720 | F |
| α : β insaturés | 1705-1685 | F |
| polyènes conjugués | 1680-1660 | F |
| aldéhydes d'aryles | 1715-1695 | F |
| -C(OH)=C-CHO | 1670-1645 | F |

(liaison H intramoléculaire)

| <u>Valence CH</u> | | |
|-------------------|-----------|-------|
| CHO | 2880-2650 | m à f |

doublet possible par résonance de Fermi

| <u>Déformation CH</u> | | |
|-----------------------|---------|---|
| δ CH | 975-780 | f |

autres vibrations des caractéristiques des

| <u>aldéhydes</u> | | |
|------------------|-----------|---|
| - aliphatiques | 1440-1325 | m |
| - d'aryle | 1415-1350 | m |
| | 1320-1260 | m |
| | 1230-1160 | m |

ACIDES CARBOXYLIQUES

| <u>Vibrations OH</u> | | |
|----------------------|-----------|---|
| OH libres | 3550-3500 | m |
| OH liés | 3300-2500 | f |
| OH libres et liés | 955-890 | v |

| <u>Valence C=O</u> | | |
|---|-----------|---|
| acides aliph. sat. | 1725-1700 | F |
| acides α : β insat. | 1715-1680 | F |
| acides d'aryle | 1700-1680 | F |
| acides à liaison H intra | 1680-1650 | F |
| α -halogénoacides | 1740-1715 | F |
| acides gras solides | 1350-1180 | f |
| CO ₂ H comb. ν C-O + δ OH | 1440-1395 | f |
| | 1320-1210 | F |
| ion RCO ₂ ⁻ | 1610-1550 | F |
| | 1420-1300 | m |

CETONES

| <u>Valence C=O</u> | | |
|--|-----------|---|
| -CH ₂ -CO-CH ₂ - | | |
| acyclique | 1725-1700 | F |
| acyl. α : β insat. | 1695-1660 | F |
| diénones conj. | 1690-1660 | F |
| quinones : | | |
| 2 CO même cycle | 1690-1655 | F |
| 2 CO dans 2 cycles | 1655-1635 | F |
| cétone à cycle-4 | 1780-1760 | F |
| cétone à cycle-5 | 1750-1740 | F |
| cétone à cycle-6 | 1720-1700 | F |
| cétone à cycle-7 | 1715-1700 | F |
| cétones halogénées en α^* : | | |
| cétone d'aryle | 1700-1680 | F |
| cétone diaryle | 1670-1660 | F |
| -CO-CO- | 1730-1710 | F |
| -CO-CH ₂ -CO- (énolique) | 1640-1535 | F |
| -CO-C=C-OH (ou NH ₂) | 1640-1535 | F |
| -CO-C ₆ H ₄ -OH- (ou NH ₂) | 1655-1610 | F |
| -CO-(CH ₂) ₂ -CO- | 1725-1705 | F |
| -CO-O-CH ₂ -CO- | 1745-1725 | F |
| tropolones | 1620-1600 | F |

| <u>Autres vibrations</u> | | |
|--------------------------|-----------|---|
| CH ₃ -CO- | 1360-1355 | F |
| -CH ₂ -CO- | 1435-1405 | F |
| cétones d'alkyles | 1325-1215 | m |
| cétones d'aryles | 1225-1075 | m |
| harmonique ν C=O | 3550-3200 | f |

* Pour les cétones substituées en α , à l'exception de celles présentant des liaisons H, on observe des déplacements de fréquence de ν C=O :

| | |
|------------------------------|-------------|
| subst. en α | déplacement |
| α : β insaturé | -30 |
| cyclopropyle | -20 |
| halogène en α | +20 |
| halogène en $\alpha \alpha'$ | +40 |
| halogène équatorial | |
| cétone cyclique | +20 |

AMINES ET IMINES

| <u>Valence N-H</u> | | |
|------------------------------|-----------|---|
| amine primaire (2 bandes) | 3500-3300 | v |
| amine secondaire | 3500-3300 | v |
| imines | 3400-3300 | v |
| N-H associés | 3400-3100 | m |
| N-H libre | 2600-2400 | v |

| <u>Déformation N-H</u> | | |
|------------------------|-----------|-----|
| amine primaire | 1650-1580 | m-F |
| amine secondaire | 1650-1550 | f |

| <u>Valence C-N</u> | | |
|--------------------|-----------|-----|
| amine aliphatique | 1220-1020 | f-m |
| amine aromatique : | | |
| primaire | 1340-1250 | F |
| secondaire | 1350-1280 | F |
| tertiaire | 1360-1310 | F |

COMPOSES AZOTES INSATURES NON AROMATIQUES

| <u>Valence C=N</u> | | |
|--|-----------|---|
| <i>oxazolones, oximes, oxazines, oxazolines, azométhines diverses etc...</i> | | |
| acyclique | 1690-1635 | v |
| acyclique $\alpha : \beta$ insat. | 1665-1630 | v |
| cyclique $\alpha : \beta$ insat. | 1660-1480 | v |

| <u>Valence A=B=N type allénique</u> | | |
|--|-----------|----|
| NCN carbodiimides | 2155-2130 | TF |
| NCO isocyanates (RC=N=N) ⁺ | 2275-2240 | TF |
| sels de diazonium | 2280-2260 | F |
| -N=N=N azotures | 2160-2120 | F |
| | 1350-1180 | f |

| <u>Valence C≡N</u> | | |
|---|-----------|-------|
| nitriles sat. | 2260-2240 | f à m |
| nitriles acycl. $\alpha : \beta$ insat. | 2235-2215 | F |
| nitriles d'aryle | 2240-2220 | m à F |
| | ~ 2145 | F |
| isonitriles | 2185-2120 | F |

| <u>Valence N=N</u> | | |
|---------------------|-----------|---|
| Azo composés variés | 1630-1575 | v |

AMIDES

| <u>Valence N-H</u> | | | |
|------------------------|----------------|-----------|---|
| amide primaire : | | | |
| NH ₂ libre | v _a | 3540-3480 | F |
| | v _s | 3420-3380 | F |
| NH ₂ liés | v _a | 3360-3320 | m |
| | v _s | 3220-3180 | m |
| amides secondaires : | | | |
| NH libre (cis) | | 3440-3420 | F |
| NH libre (trans) | | 3460-3440 | F |
| NH liés (cis et trans) | | 3100-3070 | f |
| NH liés (cis) | | 3180-3140 | m |
| NH liés (trans) | | 3300-3270 | m |

| <u>Déformation N-H</u> | | |
|---|-----|--|
| amide secondaire à liaison H (amide V)~ | 700 | |

| <u>Valence C=O (amide I)</u> | | |
|-------------------------------------|-----------|---|
| amide primaire | ~ 1690 | F |
| | ~ 1650 | F |
| amides secondaires | 1700-1665 | F |
| | 1680-1630 | F |
| amides tertiaires | 1670-1630 | F |
| β -lactame simple | 1760-1730 | F |
| β -lactame | | |
| noyau condensé | 1780-1770 | F |
| γ -lactame simple | ~ 1700 | F |
| γ -lactame | | |
| noyau condensé | 1750-1700 | F |
| lactame cyclique à plus grand noyau | ~ 1680 | F |

| Urées : | | |
|------------|-----------|---|
| -NH-CO-CH- | ~ 1660 | F |
| -CO-NH-CO- | 1790-1720 | F |
| | 1710-1670 | F |
| uréthanes | 1735-1700 | F |
| carbamates | 1710-1690 | F |

| <u>Combinaison δNH et νCN</u> | | |
|--|-----------|---|
| amide primaire (amide I) | 1650-1620 | F |
| | 1620-1590 | F |
| amides acycliques | | |
| secondaires (amide II) | 1570-1515 | F |
| | 1550-1510 | F |
| amide secondaire (amide III) | 1305-1200 | m |

| <u>Autres vibrations</u> | | |
|--------------------------|-----------|---|
| amide primaire | 1420-1400 | m |
| amide secondaire : | | |
| amide IV | 770-620 | m |
| amide VI | 630-530 | F |

II. INSTRUMENTATION

Les instruments se répartissent en deux catégories : les spectromètres de type dispersif et les spectromètres à transformée de Fourier.

La première catégorie utilise des filtres ou un monochromateur tandis que la seconde est basée sur l'emploi d'un interféromètre de Michelson (voir les détails dans la partie physique).

Les spectres sont acquis à partir d'échantillons observés soit par transmission, soit par réflexion. Ce second procédé, devenu courant dans l'infrarouge est à l'origine de plusieurs techniques pour l'examen de toutes sortes d'échantillons solides, gazeux et de solutions aqueuses. Les dispositifs correspondants au second procédé sont basés sur la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse et la réflexion totale atténuée (**ATR**).

II.a. Accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR) :

Le principe de cette technique se base sur la différence entre les indices de réfraction entre deux milieux. Au-delà d'un angle critique θ la lumière est entièrement réfléchie.

En ATR on fait subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent dans le domaine de longueur d'onde choisi, d'indice de réfraction n élevé tel le germanium ($n= 4$), l'AMTIR ($n =2,5$), le diamant ($n= 2,4$) ou le KRS-5 ($n =2,4$) sur lequel il a été déposé (figure 36). Si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, la lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon à une profondeur de quelques dixièmes de micromètre environ qui dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'angle d'incidence. On dit qu'on est en présence d'une *onde évanescente*.

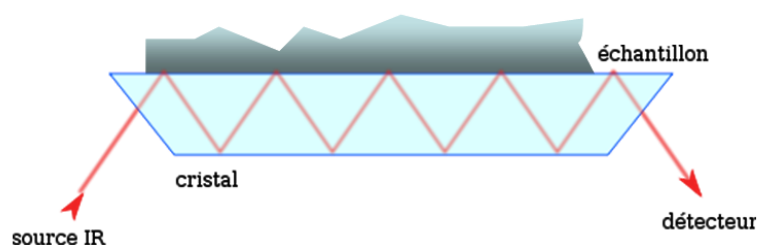


Figure 36 : Représentation schématique du cristal ATR

III. MANIPULATIONS

III.a. Matériel et réactifs mis à disposition des étudiants :

✓ **Appareillage**

- Spectromètre IR couplé à un PC, imprimante

Les indications concernant l'appareillage seront données au cours de la séance de TP.

✓ **Réactifs**

- Paracétamol
- Acide acétylsalicylique
- Acide salicylique

IMPORTANT : Le matériel utilisé est fragile et doit être manipulé avec grand soin.

III.b. Mode opératoire

III.b.1. Enregistrement du fond (background)

Avant d'analyser les échantillons il est essentiel d'enregistrer un spectre de référence qui contiendra le signal issu de l'optique de l'appareil. Ce signal sera soustrait automatiquement du signal par la suite.

Signal du fond :

- de 4000 à 3500 cm^{-1} : présence de vapeurs d'eau dans l'air
- 2300 cm^{-1} : présence de CO_2 dans l'air
- de 1800 à 1300 cm^{-1} : présence de vapeurs d'eau.

III.b.2 Analyse de l'échantillon

Pour enregistrer un spectre infrarouge d'un composé solide vous déposerez délicatement la poudre sur le cristal ATR. La poudre sera tassée par la suite à l'aide d'une spatule afin d'augmenter la surface de contact entre l'échantillon et le cristal.

IV. Identification d'une matière première pure (paracétamol)

Extrait de la pharmacopée européenne,

2.2.24. SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

PREPARATION DE L'ECHANTILLON

MESURE PAR REFLEXION TOTALE ATTENUÉE

La réflexion totale atténuée (qui comprend la réflexion multiple) repose sur la réflexion totale interne de la lumière par un milieu transmetteur, généralement avec un certain nombre de réflexions. Il existe cependant des dispositifs dans lesquels ne se produit qu'une seule réflexion. Préparez la substance comme suit. Placez la substance à examiner en contact étroit avec un élément de réflexion interne (ERI) de type diamant, germanium, sélénure de zinc, bromiodure de thallium (KRS-5) ou tout autre matériau approprié possédant un indice de réfraction élevé. Veillez à assurer un contact intime et uniforme entre la substance et toute la surface du cristal de l'ERI, soit en appliquant une pression, soit en dissolvant la substance dans un solvant approprié, puis en recouvrant l'ERI avec la solution obtenue et en évaporant à siccité. Examinez le spectre de réflexion totale atténuée.

IDENTIFICATION AU MOYEN DE SUBSTANCES DE REFERENCE

Préparez la substance à examiner et la substance de référence de la même façon et enregistrez les spectres entre $4000-650\text{ cm}^{-1}$ ($2,5-15,4\text{ }\mu\text{m}$) dans les mêmes conditions opératoires. Les minimums de transmission (maximums d'absorption) du spectre obtenu avec la substance à examiner correspondent en position et en dimensions relatives à ceux du spectre obtenu avec la substance de référence (SCR).

Lorsque l'examen à l'état solide révèle des écarts dans la position des minimums de transmission (maximum d'absorption), traitez la substance à examiner et la substance de référence dans les mêmes conditions de façon qu'elles cristallisent ou se présentent sous la même forme ou opérez comme prescrit dans la monographie, puis enregistrez les spectres.

Dans cette partie du TP vous allez passer deux produits purs et vous allez comparer leurs spectres à un spectre de référence. Ceci vous permettra de déterminer si la matière première correspond à du paracétamol ou non.

V. Recherche d'une fonction spécifique d'un composé organique

Dans cette partie du TP vous allez passer deux produits de composition proche, différents par une fonction spécifique.

En vous appuyant sur les notions théoriques données par l'enseignant, sur les tables fournies et sur les informations dont vous disposez sur les molécules, vous allez déterminer les fonctions en question.

Séance2.iii : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE : application a la détermination de la teneur en cuivre dans une matière première (acide ascorbique)

Extrait de la Pharmacopée Européenne

Cuivre : au maximum 5ppm. Spectrométrie d'absorption atomique (2.2.23, Procédé I).

Solution à examiner. Dissolvez 2,0 g d'acide ascorbique dans de l'acide nitrique 0,1 M et complétez à 25,0 mL avec le même acide.

Solutions de référence. Préparez les solutions de référence (0,2 ppm, 0,4 ppm et 0,6 ppm) à partir de la solution à 10 ppm de cuivre (Cu) R, diluée avec de l'acide nitrique 0,1 M.

Source : lampe à cathode creuse au cuivre. *Longueur d'onde* : 324,8 nm.

Dispositif d'atomisation : flamme air-acétylène. Réglez le zéro de l'appareil en utilisant de l'acide nitrique 0,1 M.

1. Objectif

L'objectif de cet essai est d'analyser et de libérer une matière première de vitamine C pour la fabrication de comprimés de paracétamol en association avec de la vitamine C (acide ascorbique).

Le cuivre étant un catalyseur de la dégradation de l'acide ascorbique, il est important de vérifier la conformité de sa teneur dans la matière première afin de garantir la stabilité de l'acide ascorbique dans le produit fini. L'essai sera réalisé selon le protocole décrit dans la monographie de l'acide ascorbique de la Pharmacopée Européenne. La teneur maximale tolérée en cuivre est de 5 ppm.

2. Matériel et méthode

L'essai décrit par la Pharmacopée Européenne dans la monographie de l'acide ascorbique est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique en flamme. Le laboratoire ne disposant pas de cet appareillage, les analyses seront réalisées par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique en four, technique d'analyse plus sensible qui a nécessité une révision du protocole d'analyse. Les solutions à examiner et de références décrites par la Pharmacopée Européenne ont été en pratique diluées au ¼ pour être analysées.

2.1. Spectrométrie d'absorption atomique

Appareillage : Perkin-Elmer 600 SAA équipé d'un THGA et d'un four graphite pyrolytique avec plateforme de l'vov. Un spectrophotomètre d'absorption atomique est constitué :

- D'une lampe à cathode creuse, source lumineuse capable de produire de spectre caractéristique de l'élément à doser (la cathode étant constituée de l'élément)
- D'une source d'énergie capable de former un nuage atomique de l'élément à doser en dégageant l'élément à doser des ses combinaisons chimiques. Il se forme un nuage atomique de l'élément à l'état fondamental. Les atomes à l'état fondamental seront capables d'absorber les radiations émises par la lampe à cathode creuse. Il en résulte donc une atténuation du signal de base émis par la lampe à cathode creuse. Cette atténuation sera, dans certaines conditions, proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Cette source d'énergie peut être une flamme (saa flamme) ou un four graphite pyrolytique (saa four). Dans ce TP, le four matérialisé par un tube de graphite placé dans une atmosphère rendue inerte par un passage d'un gaz inerte, l'argon, et chauffé électriquement par effet joule selon un programme de température qui permet la dessiccation de l'échantillon, puis l'élimination au moins partielle de l'éventuelle matrice organique, enfin l'atomisation de l'élément.
- D'un correcteur optique par effet Zeeman. En effet, au cours de la phase de minéralisation, il n'est pas toujours possible d'opérer à une température suffisante pour assurer une élimination complète des composés organiques sans volatilisation précoce de l'élément à mesurer.

De fait, lors de l'élévation de la température au cours de la phase d'atomisation, on observe des dégagements parasites (dérivés oxygénés du carbone, radicaux divers, vapeurs moléculaires) associés à des processus par des particules solides. A l'absorbance spécifique, s'ajoute aussi une absorbance non spécifique, parfois très supérieure à la précédente dont il convient d'éliminer ou réduire les effets.

La mise en œuvre d'une correction optique est obtenue par effet Zeeman. Cette correction est fondée sur la décomposition des raies spectrales émises par une source lumineuse placée dans un champ magnétique.

- D'un monochromateur qui isole la raie sélectionnée (souvent la raie de résonance)
- D'un photomultiplicateur muni d'un dispositif amplificateur et d'un système de lecture.

2.2. Préparation des solutions

2.2.1. Réactif

- Acide nitrique concentré à 85% (pour la préparation de la solution aqueuse d'acide nitrique à 0,1M)
- Solution de cuivre à 1000 ppm (pour la préparation de la solution de cuivre à 10 ppm)
- Eau ultra-pure

- 4 lots de matière première d'acide ascorbique pour la fabrication des comprimés de paracétamol en association avec de la vitamine C (2g sont nécessaires pour faire l'analyse)

2.2.2. Protocole de la Pharmacopée Européenne

Solution à examiner. Dissolvez 2,0g d'acide ascorbique dans de l'acide nitrique 0,1M et compléter à 25 mL avec le même acide.

Solution de référence. Préparez les solutions de référence (0,2 ppm, 0,4 ppm et 0,6 ppm) à partir de la solution à 10 ppm de cuivre (Cu) R, diluée avec de l'acide nitrique 0,1M.

2.2.3. Protocole d'analyse

Solution à examiner. Dissolvez 2,0g d'acide ascorbique dans de l'acide nitrique 0,1M et compléter à 100 mL avec le même acide.

Solution de référence. Préparez les solutions de référence (0,05 ppm, 0,1 ppm et 0,15 ppm) à partir de la solution à 10 ppm de cuivre (Cu) R, diluée avec de l'acide nitrique 0,1M.

2.3. Analyse des échantillons

| Solution analysée | Concentration Ph. Eur. (ppm) | Concentration analysée (ppm) | Concentration (µg/L) | Absorbance (UA) |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------|
| Solution de référence Etalon 1 | 0,2 ppm | 0,05 ppm | | |
| Solution de référence Etalon 2 | 0,4 ppm | 0,1 ppm | | |
| Solution de référence Etalon 3 | 0,6 ppm | 0,15 ppm | | |
| Solution à examiner | | | | |

Lors du TP, les solutions de référence auront été préparées au préalable ainsi que les 4 solutions à examiner. Chaque étudiant se verra attribuer une solution correspondant à un lot de matière première d'acide ascorbique et devra conclure à la conformité de l'essai au regard des mesures d'absorbance effectuées.