

Spectroscopies

 → obs ds, mm et dr

Théorie: Modern Spectroscopy, Hollas

Biblio: - Techniques expérimentales en chimie; A-S Bernard

- Analyse chimique, F Rouessac

- Fundamentals of analytical chemistry, Skoog (= X analytique)

- Girard, photophysique et photoX

- Girard, X générale et exp.

- Identification spectrométrique de composés orga, Silverstein

- livres manip. (Girard, Grüber, Porteu de Buchère, Drouin)

- cultures sciences (IR, UV)

- Méthodes spectra pour la X orga, Hesse

I) Spectroscopies électroniques

A) Spectro UV-vis (Bernard fiche 11) + cultures sciences

* Principe: Absorb de certains λ due à des transit e^- .

⇒ Absorbance et transmittance: $T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}}$ et $A_{\lambda} = \log\left(\frac{1}{T_{\lambda}}\right)$

* Spectrophotomètre mono / bi-faisceau (Skoog chap 25 p 712)

* Loi de Beer - Lambert:

$$A = \epsilon l c$$

ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹ = coeff d'abs^o molaire: dépend de l'esp. X_f, de λ , du solvant et de T.

↳ limitat: - valable pour solut dilués (≠ agrégats, ≠ diffusion)

- $A < 2$ ⇒ limite du photodétecteur (si A trop élevé ⇒ pas assez de lumière).

* Transitions ds corps orga: Rouessac p 144-146

* Grps chromophores et solvatochromie: Rouessac p 146-149

B) Fluor et phosphorescence = luminescence

Piard
Rouessac chap 11
Stoog chap 27

* Intensité de fluor: $I_f(t) = I_{f0} \exp(-kt)$

↳ t_p caract fluor $\approx 10^{-8}$ à 10^{-11} s.

* Rendement qtz de fluor: $\phi_f = \frac{\text{nbre de photons émis}}{\text{nbre de photons abs.}} = \frac{I_f}{I_a}$

* Diffusion Rayleigh et Raman (Rouessac p 210-211)

* Schéma spectrofluorimètre Rouessac p 214

II) Spectroscopie infrarouge (Rouessac chap 10)

A) Théorie et Raman (Hesse)

* Absorb IR = chgt d'état vib^o.

Rouessac p 176-180

Silverstein chap 2, p 72-73

culturesciences

Loi de Hooke,

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

$N \cdot m^{-1}$
 $m \cdot s^{-1}$

typ. oscillateur harmonique

B) L'IR en chimie organique (Hesse chap 2)

(Silverstein chap 2)

→ table IR → déterminat qte caract. (zone d'intérêt: $\nu > 1500 \text{ cm}^{-1}$)

C) Spectromètres et analyseurs IR (Rouessac p 182-187)

* Spectromètre à transformée de Fourier (schéma Silverstein p 78)

D) Sources et détecteurs

* Sources: gros filam^t d'oxydes de zirconium et de terres rares chauffé par résist. ou carbone de silicium.

* Détecteurs: à effet pyroélectrique ou à $1/2$ conducteurs.

E) Examen des échantillons

* Procédés - par transmission pour gaz et certains liquides

- par réflexion: - ATR (schéma Rouessac p 192)

- réflexion spéculaire

- réflexion diffuse

} Rouessac p 194

F) Analyse quantitative (Rouessac p 197-200)

III) RTN, RPE

A) Résonance Magnétique Nucléaire

Rouessac chap 15
Silverstein

* Généralités:

= excitation des spins nucléaires par radiofréq → on étudie leur précession.

→ Effet Zeeman

* Freq de Larmor: $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ et $\omega = \gamma B_0$

* Déplacement chimique: $\delta = \frac{\nu_i - \nu_{ref} \times 10^6}{\nu_{appareil}}$ ac $\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i)$

→ noyau blindés ou déblindés

* Couplage scalaire: multiplicité en RTN 1H : $2n + 1$ ^{nb de voisins}

* Couplage quadryolaire et

* Spectro: schéma: Silverstein p 136

* RTN ^{13}C et LD: Silverstein

B) RPE