

# Rappel

## Quantités chimiques

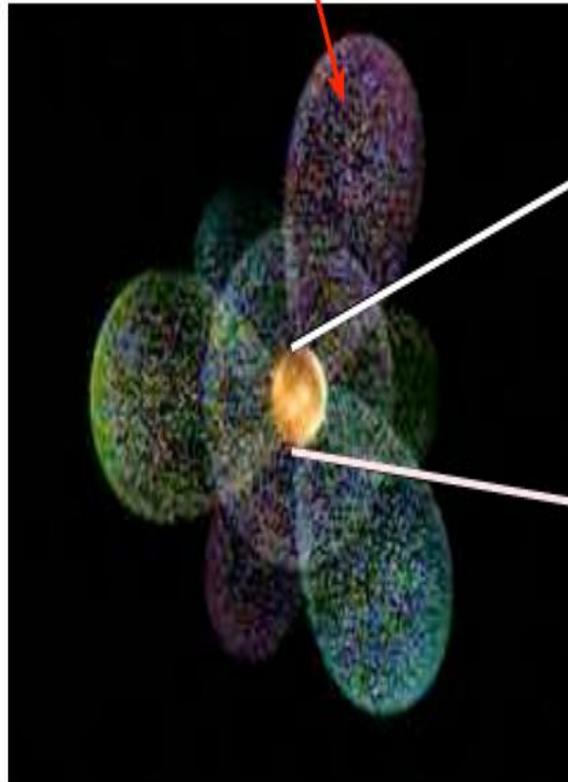


- 
- **Un atome est une entité électriquement neutre, constituée d'un noyau et d'électrons en mouvement dans le vide autour du noyau**
  - **Le noyau est constitué de particules appelées nucléons.**
  - **Les nucléons sont de deux types: les protons et les neutrons.**
  - **Les protons sont chargés positivement, les neutrons ont une charge nulle.**

électrons

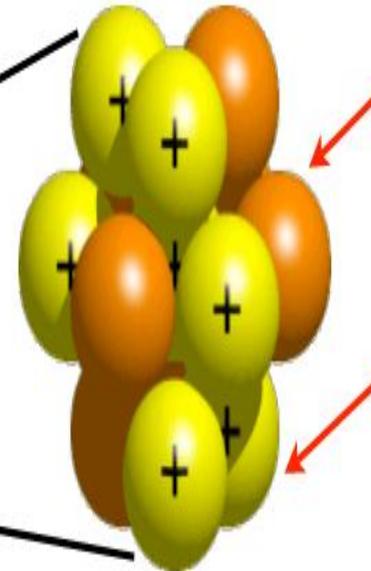
noyau

nucléons



neutrons

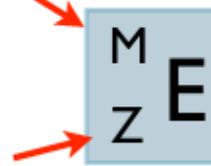
protons



- 
- Le nombre de nucléons (protons+neutrons) est noté **A (ou M)**, on l'appelle aussi le nombre de masse.
  - Le nombre de protons que contient le noyau est noté **Z**. On l'appelle aussi le numéro atomique ou le nombre de charge.
  - Le nombre de neutrons **N** est donné par la relation  **$N = A - Z$** .
  - Les deux nombres **A** et **Z** suffisent pour caractériser un noyau.
  - L'atome étant électriquement neutre: le nombre d'électrons d'un atome est égal au nombre de protons.
  - Deux atomes ayant le même nombre de protons et différent seulement par le nombre de neutrons s'appellent des isotopes .

Nb. de nucléons  
= "nombre de masse"

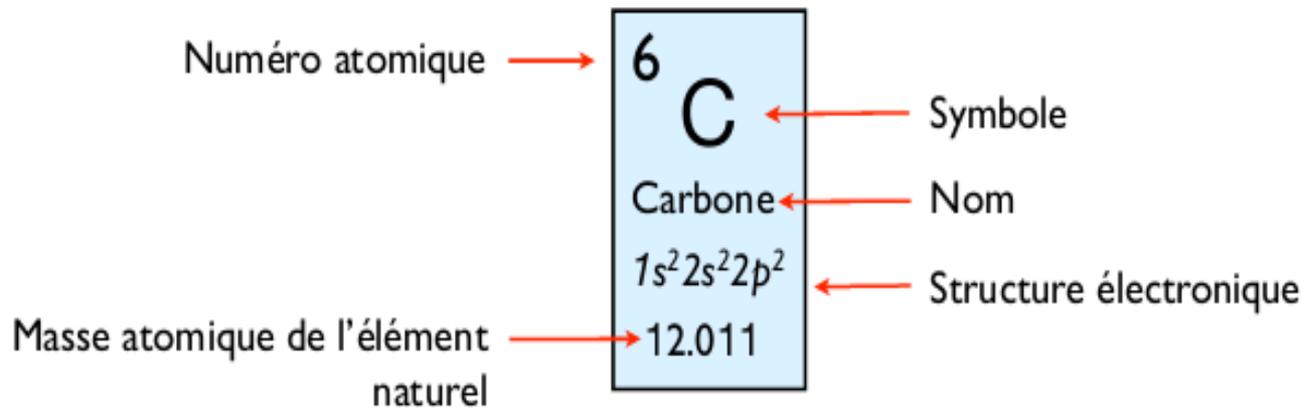
Numéro atomique



Symbole de l'élément

Noyau	Abondance naturelle [% atomique]	Masse [u.m.a.]
${}^1_1\text{H}$	99.985	1.00783
${}^2_1\text{H}$	0.015	2.01410
${}^{12}_6\text{C}$	98.90	<b>12.00000</b>
${}^{13}_6\text{C}$	1.10	13.00335
${}^{16}_8\text{O}$	99.762	15.99491
${}^{17}_8\text{O}$	0.038	16.99913
${}^{18}_8\text{O}$	0.200	17.99916

***l'unité de masse atomique [u.m.a., ou Dalton Da]***



Masse atomique de l'élément naturel = masse moyenne des isotopes de l'élément dans leur abondance naturelle.

Exemple : le carbone se trouve dans la nature à raison de 98.90 % sous la forme isotopique  $^{12}\text{C}$ , de masse atomique  $M = 12.00000$  (par définition), et à 1.10 % sous la forme isotopique  $^{13}\text{C}$  ( $M = 13.00335$ ). L'abondance de l'isotope radioactif  $^{14}\text{C}$  est négligeable ( $1.2 \times 10^{-12}$  %).

La masse atomique moyenne de l'élément naturel est donc de  
 $M = 12.00000 \times 0.9890 + 13.00335 \times 0.0110 = 12.01104$



Une **mole** d'atomes d'un élément est définie comme étant la quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 g exactement de  $^{12}\text{C}$  pur.

Ce nombre est appelé **nombre d'Avogadro**  $N_A$ . Sa valeur, déterminée expérimentalement par Perrin (pour la 1<sup>ère</sup> fois en 1908), est  **$N_A = 6.023 \times 10^{23}$** .

Masse de 1 mole d'atomes  $^{12}\text{C} = N_A \times$  masse de 1 atome  $^{12}\text{C}$   
 $= N_A \times 12 \text{ u.m.a.} = 12 \text{ g}.$

$1 \text{ u.m.a} = 1 \text{ Da} = (1/N_A) \text{ g} = (1/ 6.023 \times 10^{23}) \text{ g}$   
 $= 1.660 \times 10^{-24} \text{ g}$



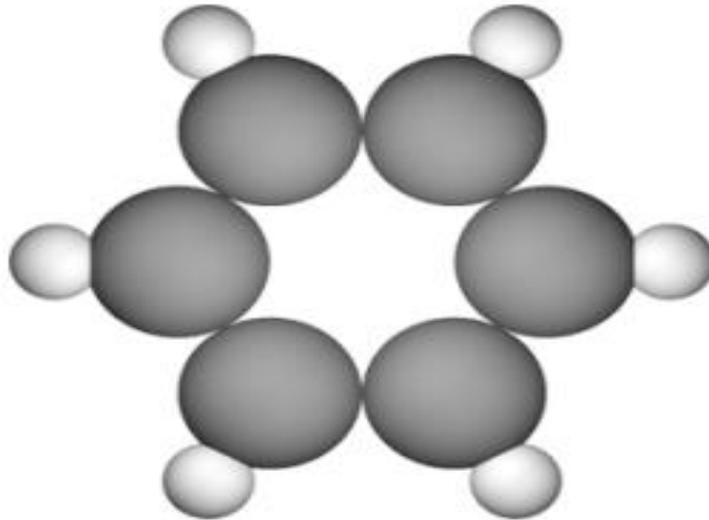
La masse en grammes d'une mole d'atomes d'un élément est égale à la masse atomique.

Une mole d'atomes est souvent appelée **atome-gramme**. La masse atomique  $M$  a donc pour unité des grammes par mole [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] ou grammes par atome-gramme.

La formule chimique d'une molécule indique le nombre d'atomes  $n_i$  de chaque élément  $E_i$  la composant.

Une molécule contenant plusieurs atomes a évidemment pour masse la somme des masses des atomes qui la composent. On définit la **masse moléculaire (ou masse molaire)** comme étant la somme  $M = \sum M_i (E_i) \times n_i$  de la masse atomique  $M_i$  de chaque élément  $E_i$  la composant, multipliée par le nombre  $n_i$  d'atomes de cet élément présents dans la molécule.

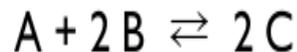
Exemple: Le benzène, de formule  $C_6H_6$ , a une masse molaire  
 $M = 6 \times 12.011 + 6 \times 1.008 = 78.114 \text{ [g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$ .





Certains problèmes peuvent être simplifiés par l'utilisation du concept de **masse équivalente** au lieu de la masse atomique ou moléculaire. La masse équivalente est la fraction de la masse de l'ion ou de la molécule qui correspond à une unité définie relative à une réaction chimique particulière. Son unité est l'**équivalent-gramme**.

Exemple: Un composé de formule brute A réagit avec deux formules-unités B pour donner deux formules-unités du produit C:



On peut définir un **équivalent** pour cette réaction égal à une mole de B. Une mole de A correspondra donc dans ce cas à 2 équivalents reactifs. Un équivalent-gramme de A réagira complètement avec 2 équivalents-gramme de B pour produire 2 équivalents-gramme de C.



## Expression chimique des concentrations

1) La **molarité** (ou **concentration molaire**) d'une solution est le rapport du nombre de moles du soluté dans un volume (exprimé en litres) de solution:  $c = n / V$

**Attention!** Le volume n'est généralement pas conservé pendant la dissolution du soluté.

L'unité de molarité est la mole par litre [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]. On la représente par le symbole **M** :  
 $1 \text{ M} = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Certains sous-multiples comme mM ( $10^{-3} \text{ M}$ ) et  $\mu\text{M}$  ( $10^{-6} \text{ M}$ ) sont souvent utilisés en pratique.

2) La **normalité** (ou **concentration normale**) d'une solution est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure de la concentration est indissociable d'une réaction chimique particulière (réaction acide-base ou d'oxydo-réduction) qui est implicitement considérée.

L'unité de normalité est l'équivalent-gramme par litre, représenté par le symbole **N** :  
 $1 \text{ N} = 1 \text{ eg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Compte tenu de la définition de la masse équivalente, la normalité d'une solution sera toujours un multiple entier (1, 2, 3, ...) de sa molarité.



**Master 1 Ecotoxicologie Animale**  
**Méthodes d'étude des polluants**

**Spectrométrie de résonance  
magnétique nucléaire (RMN)**

**Pr S. KILANI-MORAKCHI**



# Introduction

- **La spectrométrie RMN est une méthode qui utilise les propriétés de résonance des atomes placés dans un champ magnétique.**

## **Application:**

- **la chimie avec l'élaboration des structures chimiques et la dynamique moléculaire,**
- **plus récemment, le domaine médical avec l'Imagerie par Résonance Magnétique (ou I.R.M.).**

# Notions de base

- Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$$\mu = \gamma S$$

$\mu$  = moment magnétique nucléaire

$\gamma$  = rapport gyromagnétique

$S$  = spin

- **Le Moment Magnétique:** Le noyau d'un atome peut être considéré, en première approximation, comme une sphère chargée positivement et tournant sur elle-même. La rotation de ces charges induit un petit champ magnétique appelé moment magnétique nucléaire et noté  $\mu$ .

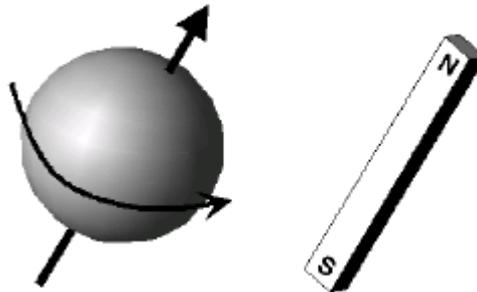


Figure: Le noyau possède un moment magnétique qui peut être assimilé en première approximation à un petit aimant.

- **Le spin nucléaire** se définit comme la résultante des moments cinétiques (= rotation sur eux-mêmes) des protons + neutrons (= nucléons) d'un atome.



Les valeurs de spin (**S**) peuvent être prévues empiriquement à partir du nombre (**p**) de protons et du nombre (**n**) de neutrons constituant le noyau :

si **p** et **n** pairs : **S = 0**

exemple :  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{16}_8\text{O}$

si **p** et **n** impairs : **S est un entier**

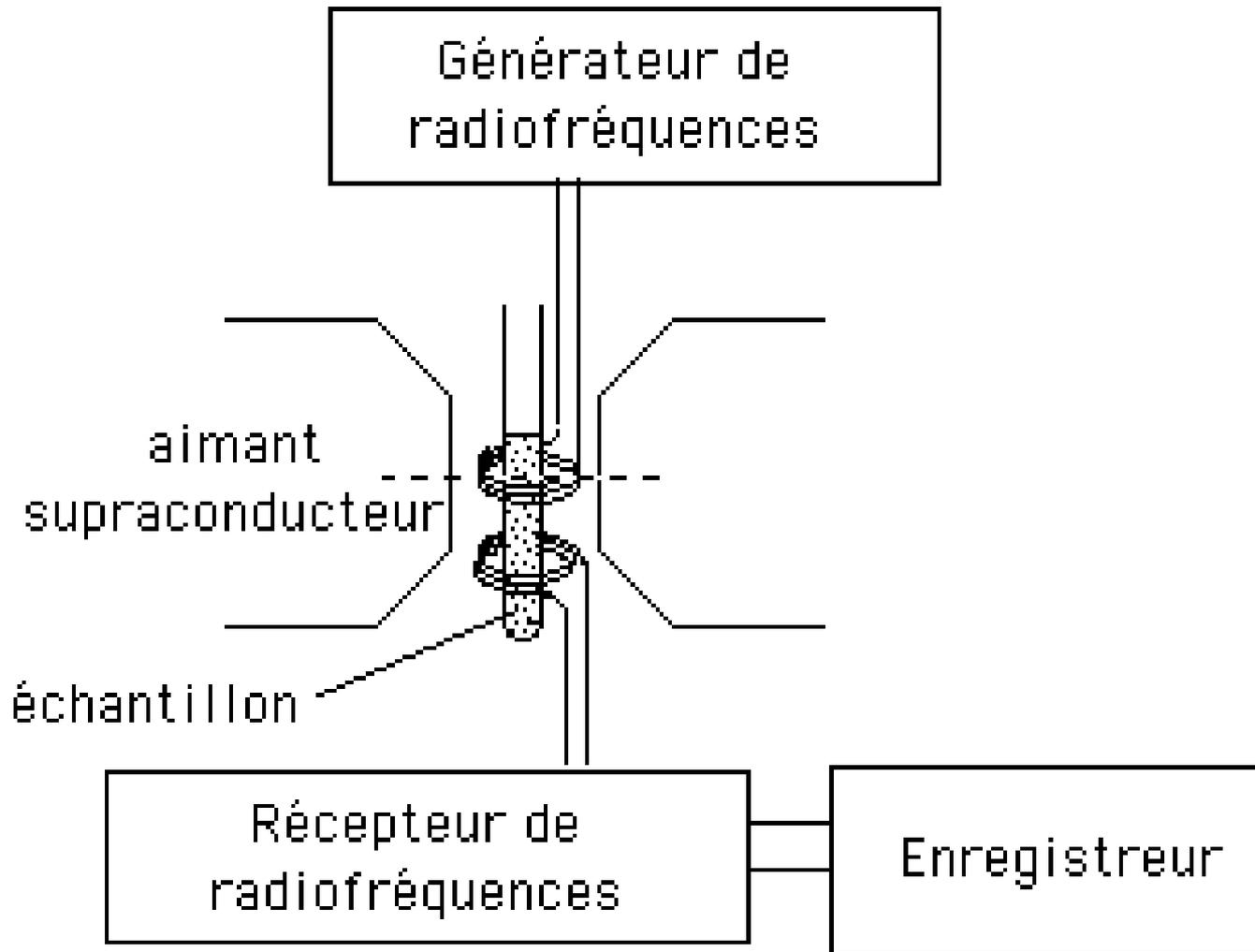
exemple :  $^2_1\text{H}$ ,  $^{14}_7\text{N}$  pour lesquels **S = 1**

si (**p + n**) est impair : **S est un demi-entier**

exemple :  $^1_1\text{H}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{31}_{15}\text{P}$

**Tout noyau disposant d'un spin peut être étudié en RMN**

# Appareillage



- 
- les noyaux  $S = \frac{1}{2}$  sont les plus utilisés

**EX:** (RMN du proton, du carbone 13 très utilisés en analyse organique et RMN du phosphore 31 utilisé surtout en médecine )

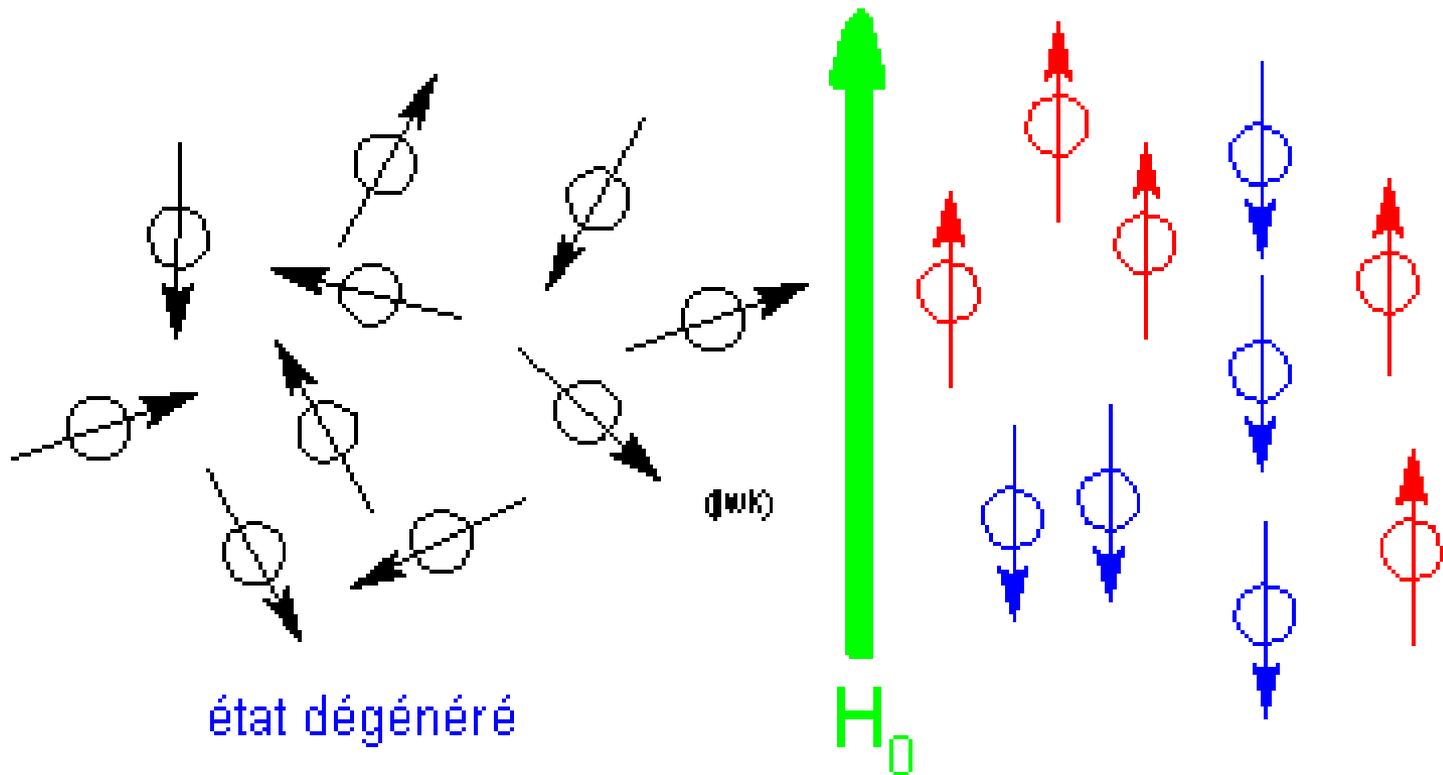
- En l'absence de champ magnétique extérieur , tous les noyaux , quel que soit leur moment magnétique , ont la même énergie:

les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard.

- Si  $S = \frac{1}{2}$  , on a en fait deux états de spin possibles et donc deux moments magnétiques possibles :

**Remarque :** tout se passe comme si certains noyaux tournaient dans un sens et les autres dans l'autre sens

- soit parallèle au champ magnétique externe  $\uparrow$  **E1**
- soit antiparallèle au champ magnétique externe  $\downarrow$  **E2**



état dégénéré

orientation au hasard

La transition ( résonance ) d'un état de spin à l'autre est possible grâce à l'irradiation par un champ électromagnétique.

# Principe

Le principe consiste à:

- (1) utiliser un champ magnétique pour orienter les "spins" nucléaires des atomes**
- (2) à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins**
- (3) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins).**

# Application à l'étude des structures chimiques

## 1. Influence de l'environnement :

En pratique , les noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un écran magnétique par rapport au champ extérieur appliqué  $H_0$  . Le champ effectif ressenti par le noyau est donc plus faible que  $H_0$ .  $H_{\text{effectif}} = H_0 (1 - \sigma)$  où  $\sigma$  est une constante positive , appelée constante d'écran qui caractérise l'environnement du noyau.

Cet effet d'écran dépend :

- . de la place du noyau dans la molécule dont ils font partie
- . du milieu dans lequel la molécule se trouve ( solution , produit pur ,...)



Les photons susceptibles d'être absorbés pour faire passer les noyaux du niveau E1 au niveau E2 ont donc une fréquence légèrement plus faible que  $\nu_0$ . L'écart est de quelques centaines de hertz au maximum ( sur une valeur de 100 à 200 MHz !)

C'est cependant ce petit écart qui va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés.

**on aura autant de fréquences absorbées  $\nu$  effective (  $\nu_e$  ) qu'il y a de noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  ayant un environnement différent .**

**Exemple :** un proton lié à un oxygène ne présente pas la même constante d'écran qu'un proton lié à un carbone , ils n'absorberont pas à la même fréquence .

## 2. Déplacement chimique en RMN :

On définit le déplacement chimique

$$\delta = ( \nu_e - \nu_{\text{TMS}} ) / \nu_0$$

où  $\nu_{\text{TMS}}$  est une fréquence de **référence** , c'est celle des noyaux du tétra méthyl silane  $\text{Si} (\text{CH}_3)_4$ . Ces noyaux présentent dans cette molécule la constante d'écran la plus élevée .

Unité : le déplacement chimique est exprimé en **ppm** ( partie par million )



**L'intérêt de définir ce déplacement chimique qui est un rapport de fréquences , est qu'il est indépendant de  $\nu_0$  alors que  $\nu_e$  ,  $\nu_{TMS}$  et  $\nu_0$  le sont .Ses valeurs ne dépendront donc pas de l'appareil utilisé ( de la valeur de  $\nu_0$  appliqué).**

**Unité : le déplacement chimique est exprimé en ppm ( partie par million )**

**Exemple : si  $(\nu_e - \nu_{TMS}) = 200$  Hz et  $\nu_0 = 100$  MHz  
alors  $\delta = (\nu_e - \nu_{TMS}) / \nu_0 = (200/100).10^6 = 2$  ppm**



Le signal d'un proton est donc caractérisé par son **déplacement chimique** (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents : la présence de substituants comme des  $-OH$ ,  $=O$ , ou celle de liaisons insaturées ( $C=C$ ) affectent de façon caractéristique la valeur du déplacement chimique.

# Déplacement chimique de $^1\text{H}$

