

Un accroissement de la dilution peut favoriser l'apparition de la bande ascendante, en diminuant suffisamment l'absorption.

Ces diverses manifestations se sont montrées utiles pour la mise en évidence spectrographique des particularités d'une réaction.

Nous remercions M. le Professeur B. Susz, directeur du Laboratoire de Chimie Physique, des grandes facilités qu'il nous accorde dans nos travaux expérimentaux; nous sommes reconnaissants aussi à M. CH. HERSCHMANN, ancien chef de travaux de chimie technique, de son aide qui nous est précieuse.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

64. Sur une technique «différentielle» de prise des spectres IR. et son application à l'étude des réactions suivies spectrographiquement

II. Sur le calcul de la longueur d'une bande

par S. Fliszár

(18 I 61)

Introduction. Dans un travail précédent¹⁾ nous avons examiné quelques particularités concernant la prise de spectres IR. suivant la méthode dite différentielle.

Dans la prise de spectres selon la méthode habituelle (ligne de base correspondant à la transmission 100%) on n'enregistre que des bandes descendantes, dont on peut lire directement les densités optiques lorsqu'on utilise, pour l'enregistrement, du papier logarithmique.

Par contre, dans le cas des spectres différentiels on choisit une ligne de base qui correspond à une transmission $< 100\%$, pour pouvoir enregistrer, à côté des bandes d'absorption (descendantes), des bandes de transmission (ascendantes)²⁾. Il convient alors de se référer, dans la lecture des spectres, à la grandeur la plus simple à observer, soit la longueur des bandes, et on utilisera avec avantage des papiers d'enregistrement gradués en transmission.

La longueur des bandes tant descendantes qu'ascendantes dépend des différences des concentrations des corps dans les deux cellules et de la ligne de base T_0 ($< 100\%$) choisie.

En cherchant une relation reliant les longueurs des bandes tant ascendantes que descendantes à ces deux variables, nous ne nous proposons pas d'obtenir des résultats analytiques quantitatifs précis, ce qui pourra, en général³⁾, se faire plus aisément suivant la méthode habituelle par la mesure des densités optiques; il s'agit en premier lieu de se rendre compte des longueurs des bandes dont la production peut être attendue. On évite ainsi des erreurs d'interprétation auxquelles on pourrait être conduit

¹⁾ S. FLISZÁR & E. BRINER, *Helv.* 44, 528 (1961).

²⁾ Rappelons que les bandes descendantes et ascendantes répondent, respectivement, aux corps formés et aux corps consommés par la réaction.

³⁾ Dans certains cas, une méthode du type différentiel peut comporter de grands avantages du point de vue analytique; D. Z. ROBINSON, *Analyt. Chemistry* 24, 619 (1952).

dans la lecture des spectres différentiels; il sera dès lors possible de choisir les conditions d'application de la méthode différentielle avec un maximum de succès.

Bien entendu, l'expression trouvée n'aura une signification que pour autant que les bandes d'absorption et de transmission peuvent se développer normalement, c'est-à-dire dans les limites de fonctionnement du spectrophotomètre⁴⁾.

1) *Calcul de la longueur des bandes en fonction des différences de concentrations et de la ligne de base.* Dénotons comme suit (voir aussi la fig.):

I_0' = Intensité de la lumière incidente dans la cellule «compensation».

I_0'' = *idem*, dans la cellule «substance»⁵⁾.

I' = Intensité de la lumière transmise par la cellule «compensation».

I'' = *idem*, par la cellule «substance».

i = Indice désignant les espèces chimiques.

C_i' = Concentration du constituant i dans la cellule «compensation».

C_i'' = *idem*, dans la cellule «substance».

ΔC_i = $C_i'' - C_i'$.

ϵ_i = Coefficient d'extinction moléculaire du constituant i , pour une longueur d'onde donnée.

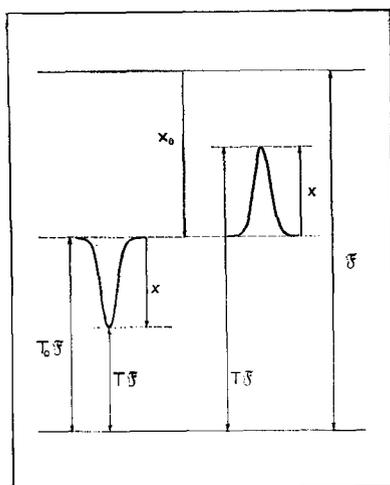
l = Epaisseur de la couche liquide dans les cellules, supposée la même pour les deux cuves.

T = Transmission observée en différentiel.

T_0 = Transmission correspondant à la ligne de base.

x = Longueur observée (en cm) de la bande considérée ($x > 0$, bande descendante; $x < 0$, bande ascendante).

\mathfrak{F} = Hauteur de la feuille d'enregistrement (cm)⁶⁾.



⁴⁾ Voir à ce sujet le § 3 dans ¹⁾.

⁵⁾ Voir à ce sujet: Note 5 dans ¹⁾.

⁶⁾ Pour les feuilles d'enregistrement que nous utilisons avec le spectrophotomètre PERKIN-ELMER, Mod. 21, $\mathfrak{F} = 20$ cm. On peut aussi exprimer x en «unités de transmission», soit la longueur correspondant, sur le papier, à 1% de transmission; dans ce cas $\mathfrak{F} = 100$ «unités de transmission».

Nous admettrons que l'on se trouve dans le domaine de validité de la loi de LAMBERT-BEER. Le calcul proposé repose sur la simplification suivante: on considère la longueur des bandes, et non leur surface, comme un renseignement suffisant sur les différences de concentrations. L'approximation faite sera donc d'autant meilleure que les bandes sont plus longues et étroites.

D'après la fig. on déduit: $x = (1 - T) \mathfrak{F} - x_0$ (cm) (1), x étant compté positivement pour les bandes descendantes et négativement pour les bandes ascendantes.

Si $x = 0$ (absence de bande), $x_0 = (1 - T_0) \mathfrak{F}$. L'équation (1) devient ainsi:

$$x = T_0 (1 - T/T_0) \mathfrak{F} \text{ (cm)}, \quad (2)$$

Comme nous l'avons exposé précédemment¹⁾, la transmission enregistrée sur la feuille prend la valeur $T = I''/I'$ (3). En appliquant la loi de LAMBERT-BEER, on écrit pour les cellules, respectivement, de «compensation» et «substance»:

$$\left. \begin{aligned} \log I' &= \log I_0' - l \sum_i \varepsilon_i C_i' - \text{const.} \\ \log I'' &= \log I_0'' - l \sum_i \varepsilon_i C_i'' - \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Les constantes indiquées se rapportent à l'absorption de l'air (H_2O , CO_2) et des cellules; elles s'éliminent dans le calcul parce qu'elles sont identiques.

En introduisant les expressions (4) dans l'équation (3) il résulte

$$T = \frac{I_0''}{I_0'} 10^{-l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i} \quad (5)$$

Ainsi, pour $x = 0$, correspondant à $\sum_i \varepsilon_i \Delta C_i = 0$, on a la transmission à la ligne de base: $T_0 = I_0''/I_0'$, et (5) devient:

$$T = T_0 \cdot 10^{-l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i}. \quad (6)$$

En introduisant cette valeur de T dans l'équation (2), on obtient:

$$x = T_0 (1 - 10^{-l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i}) \mathfrak{F} \text{ (cm)}^6). \quad (7)$$

Cette équation s'applique, dans le domaine de validité précisé plus haut⁴⁾, tant aux bandes de transmission ($x < 0$) qu'aux bandes d'absorption ($x > 0$), le signe de x étant évidemment déterminé par celui de $\sum_i \varepsilon_i \Delta C_i$.

2) *Application de l'équation (7)*. Désignons par x_a la longueur d'une bande d'absorption, x_t étant celle de la bande de transmission obtenue – toute autre condition étant égale – en intervertissant les cuves; l'inversion des cuves correspond à un changement de signe de $\sum_i \varepsilon_i \Delta C_i$. On démontre, à partir de l'équation (7), que $|x_t| > x_a$.

En désignant par σ la valeur absolue de $l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i$, (7) devient pour la bande d'absorption ($l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i > 0$) et pour la bande de transmission ($l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i < 0$) respectivement:

$$x_a = T_0 \frac{10^\sigma - 1}{10^\sigma} \mathfrak{F}; \quad x_t = T_0 (1 - 10^\sigma) \mathfrak{F}.$$

Ainsi, sauf pour $x_a = x_t = 0$ (pour $\sum_i \varepsilon_i \Delta C_i = 0$), $|x_t| > x_a$ et le rapport $|x_t|/x_a$ va rapidement s'accroissant avec σ , car, d'après ces deux dernières équations, il est:

$$|x_t|/x_a = 10^\sigma. \quad (8)$$

Cette relation explique bien le développement très marqué des bandes de transmission (pour un σ grand), observé par nous et que nous avons qualifié d'excessif¹⁾.

On vérifie aisément que les équations (7) et (8) sont confirmées par l'expérience⁷⁾. Avec deux solutions de concentrations connues d'un composant déterminé, on enregistre une bande descendante à partir d'une ligne de base choisie arbitrairement (ce qui définit T_0), mesure T sur le papier et détermine le rapport $r = T/T_0$. On répète l'expérience avec d'autres lignes de base; la valeur de r – fonction uniquement de $l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i$ [voir (6)] – ne changeant pas, on applique l'équation (7) sous la forme $x_a = T_0(1-r)\mathfrak{F}$ avec les nouvelles valeurs de T_0 et trouve ainsi les valeurs correspondantes de x_a .

Pour la vérification dans le cas des bandes ascendantes, on intervertit les cuves et se sert de l'inverse du rapport trouvé précédemment pour r , car l'inversion des cuves a pour effet de changer le signe de $l \sum_i \varepsilon_i \Delta C_i$. Comme $r^{-1} > 1$, on a: $|x_t| = T_0(r^{-1}-1)\mathfrak{F}$. Les longueurs des bandes de transmission trouvées expérimentalement sont comparées avec les longueurs calculées.

En prenant, par exemple, les bandes enregistrées lors de l'expérience mentionnée dans⁷⁾, on trouve $r = 0,625$ indépendamment de la ligne de base choisie. On a alors $x_a = T_0(1-0,625)\mathfrak{F} = T_0 \cdot 0,375 \cdot \mathfrak{F}$, $|x_t| = T_0(1/0,625-1)\mathfrak{F} = T_0 \cdot 0,6 \cdot \mathfrak{F}$ et $|x_t|/x_a = 1,6$, en parfait accord avec les observations.

On pourrait encore étendre la discussion des équations (7) et (8) à d'autres aspects particuliers. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur divers points intéressants, en relation directe avec des données expérimentales.

Je désire remercier M. le Professeur E. BRINER de ses nombreux conseils, ainsi que M. le Professeur B. SUSZ, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, de toutes les facilités accordées dans les recherches expérimentales. Je remercie également M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie Technique, des nombreux services qu'il nous a constamment rendus.

RÉSUMÉ

On déduit et discute une équation, s'appliquant à la méthode différentielle de spectrographie IR., reliant la longueur d'une bande ascendante ou descendante à la position choisie pour la ligne de base et aux différences de concentrations des constituants dans les deux cellules.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Genève

⁷⁾ Voir à ce sujet la fig. 3 et l'expérience s'y rapportant cités dans ¹⁾.