



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge des alcools acétyléniques

Dominique Audo

► **To cite this version:**

Dominique Audo. Contribution à l'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge des alcools acétyléniques. Chimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1967. Français. NNT: . tel-00280717

**HAL Id: tel-00280717**

**<https://theses.hal.science/tel-00280717>**

Submitted on 19 May 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T H E S E

présentée

à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

Le DOCTORAT de TROISIEME CYCLE DE CHIMIE ORGANIQUE PHYSI

par

Dominique AUDIO

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences  
de Grenoble

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DANS L'INFRAROUGE  
DES ALCOOLS ACETYLENIQUES

Soutenue le 6 Juillet 1967  
devant la Commission d'Examen

MM. R. HEILMANN    Président  
P. ARNAUD        }  
R. GLENAT        } Examineurs  
Y. ARMAND        }



T H E S E

présentée

à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

Le DOCTORAT de TROISIEME CYCLE DE CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE

par

Dominique AUDO

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences  
de Grenoble

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DANS L'INFRAROUGE  
DES ALCOOLS ACETYLENIQUES

Soutenue le 6 Juillet 1967  
devant la Commission d'Examen

MM. R. HEILMANN    Président  
P. ARNAUD    }  
R. GLENAT    } Examineurs  
Y. ARMAND    }



L I S T E des P R O F E S S E U R S

DOYENS HONORAIRES : M. MORET

M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER E.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HELLMANN René	Chaire de Chimie Organique
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de calcul différentiel et intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
WEIL Louis	Chaire de Thermodynamique
FELICI Noël	Chaire d' Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques M.P.C.
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chaire de Chimie Minérale

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

MM. AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electro-technique
YOCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul Electronique
BARJON R.	Physique Nucléaire
BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
SILBER R.	Mécanique des Fluides
BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
DREYFUS B.	Thermodynamique
KLEIN J.	Mathématiques
VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
ARNAUD Paul	Chaire de Chimie M.P.C.
SENGEL P.	Chaire de Zoologie
BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
BRISSONNEAU P.	Physique
GAGNAIRE Didier	Chaire de Chimie Physique
Mme KOFLER L.	Botanique
DEGRANGE Charles	Zoologie
PEBAY-PEROULA J.C	Physique
RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. GIDON P.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie
PERRET R.	Servomécanismes
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme SOUTIF J.	Physique

.../...

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM. COHEN J.	ELectrotechnique
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
ANGLES-d'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
DUCROS P.	Minéralogie et Cristallographie
GLENAT R.	Chimie
LACAZE A.	Thermodynamique
BARRA J.	Mathématiques Appliquées
COUMES A.	Electronique
PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
ROBERT A.	Chimie Papetière
BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
BONNET G.	Electronique
CAUQUIS G.	Chimie Générale
BONNETAIN L.	Chimie Minérale
DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
HACQUES Gérard	Calcul Numérique
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN	Botanique
AMAR H.	Physique du Solide
PARTHE E.	Physique du Solide
MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCE S:

MM. DODU J.	Mécanique des Fluides
LANCIA Roland	Physique Automatique
Mme. KAHANE J.	Physique
DEPORTES C.	Chimie
Mme. BOUCHE L.	Mathématiques
SARROT-RAYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme. BONNIER M.J.	Chimie
KAHANE A.	Physique Générale
DOLIQUE J.M.	Electronique
BRIERE G.	Physique M.P.C.
DESRE P.	Chimie S.P.C.N.
LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
VALENTIN P.	Physique M.P.C.
BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques appliquées
	T.M.P.



MAITRES DE CONFERENCES (suite)

MM. LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
CAUBET J.P.	Mathématiques pures
PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme. BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
LONGEQUEUE J.P.	Physique
NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
SOHM J.C.	Electrochimie
ZABWORNY F.	Electronique
DURAND F.	Chimie Physique
CARLIER G.	Biologie Végétale
AUBERT G.	Physique M.P.C.
DELPUECH J.J.	Chimie Organique
PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
CHIBON P.	Biologie Animale
IDELMAN S.	Physiologie Animale
BLOCH D.	Electrotechnique
BRUGEL L.	I.U.T.
SIBILLE R.	I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES :

MM. RADELLI L.	Géologie
KEYSTON J.	Thermodynamique
WAKIYAMA T.	Physique du Solide
SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
WITKOWSKI A.	Physique Générale

A MA FEMME

A MES PARENTS

-o0o-



à Monsieur le Professeur HEILMANN

Hommage de reconnaissance  
et de respectueux attachement



Je rends hommage à Monsieur le Professeur HEILMANN, qui m'a accueilli avec grande bienveillance dans son laboratoire. Qu'il me permette ici de lui exprimer ma profonde gratitude et mon fidèle attachement, et de le remercier de me faire l'honneur de présider ce Jury.

A Monsieur le Professeur ARNAUD, pour avoir accepté de diriger mon travail, pour le vif intérêt qu'il a porté à cette étude, me prodiguant conseils et encouragements, je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance. Je le remercie également d'avoir bien voulu faire partie de ce Jury.

Par son aimable acceptation de prendre part à ce Jury, Monsieur le Professeur GLENAT a confirmé la sympathie qu'il m'a toujours témoignée au cours de mes études; je l'en remercie très sincèrement.

Je désire exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur ARMAND qui a bien voulu accompagner mes premiers pas de chercheur de ses conseils avisés en la matière. Je le remercie d'avoir bien voulu faire partie de ce Jury.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de laboratoire pour la camaraderie et la sympathique compréhension qu'ils m'ont témoignées et tout spécialement à MM. GRUCHY et GEY qui m'aidèrent pour la délicate tâche de purification des produits et la non moins délicate tâche du tracé des spectres infrarouges.

L'importante partie mathématique de ce travail n'a pu être exécutée dans de bonnes conditions qu'avec l'aide du Centre de Mathématiques Appliquées de la Faculté des Sciences à St-Martin-d'Hères; je remercie ici, en la personne de Monsieur le Professeur GASTINEL, les chercheurs du Centre, et tout particulièrement Madame VIONNET, qui ont établi les programmes Algol nécessaires.



## TABLE DES MATIERES

---

INTRODUCTION .....	Pages 1
--------------------	------------

### PREMIERE PARTIE

#### BASES TECHNIQUES

<u>CHAPITRE I</u> : Appareillage et conditions opératoires .....	1
<u>CHAPITRE II</u> : Formes réelles et apparentes des bandes d'absorption en infrarouge. I - INTRODUCTION .....	10
II Facteurs déterminant la forme des bandes à l'échelle des vibrateurs .....	12
III Facteurs instrumentaux modifiant la forme des bandes	18
IV Détermination de la forme réelle des bandes à partir de leur forme apparente .....	24
V Effets dus aux perturbations statistiques .....	33

### DEUXIEME PARTIE

#### METHODES DE RESOLUTION DE CERTAINS PROBLEMES NON LINEAIRES PAR L'ANALYSE NUMERIQUE LINEAIRE.

<u>CHAPITRE I</u> : Schéma du problème et des méthodes .....	36
<u>CHAPITRE II</u> : Méthodes de recherche des valeurs approchées initiales des paramètres et des aires .....	42
A - Recherche des paramètres .....	42
B - Calcul des aires .....	45
C - Schéma de la " méthode des basculements " .....	45 bis



<u>CHAPITRE III</u> :	Méthodes d'analyse numérique .....	46
	A - Méthode du gradient .....	46
	B - Méthodes "aux moindres carrés" .....	49

TROISIEME PARTIE  
=====

CALCUL DE L'INFLUENCE DE CERTAINES ERREURS SUR  
L'ENERGIE D'INTERACTION PAR SIMULATION DE CAS  
PARTICULIERS.

<u>CHAPITRE I</u> :	Généralités sur le calcul d'une énergie d'interaction faible .....	57
	A - Loi de VAN'T HOFF .....	57
	B - Précision requise .....	59
<u>CHAPITRE II</u> :	Simulations .....	62
	A - Cas synthétique adopté .....	62
	B - Simulation d'une imprécision constante sur la ligne de base, en transmission .....	66
	C - Simulation d'une imprécision constante sur la ligne de base, en densité optique .....	84
	D - Simulation d'une imprécision variable sur la ligne de base .....	89

QUATRIEME PARTIE  
=====

APERÇU DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

<u>CHAPITRE I</u> :	Généralités sur la vibration $\nu$ (OH) .....	106
<u>CHAPITRE II</u> :	Alcools saturés .....	109

<u>CHAPITRE III</u> :	Alcools acétyléniques aliphatiques .....	115
	A - Alcools $\alpha, \beta$ - acétyléniques .....	116
	B - Alcools $\beta, \gamma$ - acétyléniques .....	118
	C - Alcools $\gamma, \delta$ - acétyléniques .....	124
	D - Alcools $\delta, \epsilon$ - acétyléniques .....	126
ANNEXE -	Synthèses .....	I à XVIII



- INTRODUCTION -

Consécutivement aux travaux qui ont été effectués dans ce laboratoire par Y.ARMAND et P.ARNAUD (26) sur l'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge des alcools éthyléniques, plus particulièrement en ce qui concerne les anomalies que pouvait engendrer une liaison hydrogène (entre l'hydrogène du groupement hydroxyle et les électrons  $\pi$  de la double liaison) sur le complexe de bandes  $\nu$  (OH) libre, nous avons pensé étudier le comportement des alcools acétyléniques aliphatiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) des trois classes (primaire, secondaire, tertiaire) après en avoir fait la synthèse et après avoir obtenu la très haute pureté indispensable.

L'importance, la complexité et la diversité des travaux consacrés à " la liaison hydrogène intramoléculaire " nous ont portés dans un premier temps à examiner les bases techniques nécessaires pour entreprendre une telle analyse.

Ensuite, notre effort principal s'est cristallisé sur la mise au point de méthodes rentables de décomposition automatiques en bandes simples du complexe  $\nu$  (OH) libre.

Il s'en est suivi, par nécessité, un examen critique de la validité des spectres et de leurs conditions d'analyse, examen appuyé par la simulation machine de cas particuliers.

Pour finir, nous avons avancé, sur les spectres dans l'infrarouge des alcools étudiés, quelques interprétations simples et forcément restreintes au vu des limitations développées dans notre exposé.



PREMIERE PARTIE

---

B A S E S   T E C H N I Q U E S

---

---

CHAPITRE I - APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES.

CHAPITRE II - FORMES REELLES ET APPARENTES DES BANDES  
D'ABSORPTION EN INFRAROUGE.



## CHAPITRE PREMIER

---

### APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES

#### 1°) \* Spectrophotomètre -

Nous avons à notre disposition un spectrophotomètre infrarouge PERKIN-ELMER 521, permettant de travailler entre  $4.000\text{ cm}^{-1}$  et  $250\text{ cm}^{-1}$ . Cet instrument utilise le principe du zéro optique. Il possède deux réseaux (100 traits au mm de  $4.000$  à  $630\text{ cm}^{-1}$  et 25 traits au mm de  $630$  à  $250\text{ cm}^{-1}$ ) et enregistre automatiquement sur papier, avec une échelle linéaire en transmission (0 à 100 % T = 20 cm) en utilisation classique.

Le système filtres-réseaux permet d'avoir un taux de lumière diffuse faible : 0,10 % de la transmission, en moyenne, de  $4.000$  à  $500\text{ cm}^{-1}$ .

L'abscisse linéaire en  $\text{cm}^{-1}$  est avantageuse pour les calculs d'énergie.

Le détecteur est un thermocouple unique. L'égalité des deux faisceaux est obtenue par un atténuateur optique (peigne optique).

Les spécifications indiquées par le fabricant sont les suivantes :

Fréquences : précision :  $\pm 1/2\text{ cm}^{-1}$

reproductibilité :  $0,25\text{ cm}^{-1}$  (indication du compteur).

La vitesse d'enregistrement d'un spectre donné peut être modifiée dans une très large mesure.



Transmission : Précision :  $\pm 0,5 \%$  de l'échelle totale de 15 % à 95 % T.  
 $\pm 2 \%$  de l'échelle totale de 0 % à 15 % T.  
 $\pm 1 \%$  de l'échelle totale de 95 % à 100 % T

Reproductibilité : 0,5 % de l'échelle totale.

Temps de réponse : variable de 2 à 30 secondes de 0 à 100 % T.

Soulignons que :

- Pour une étendue de l'échelle des ordonnées de 20 cm, il est favorable de disposer du système linéaire en transmission qui, seul, permettra de détecter correctement des parasites de faible intensité, tout en gardant la possibilité d'étudier des bandes de forte absorption.

- La méthode du double faisceau à zéro optique est élégante, mais la précision obtenue dépend essentiellement de la précision d'exécution de l'atténuateur optique. De plus, l'état réel de cet atténuateur, au moment de l'expérimentation, est capital, car des poussières, sur ce peigne, sont suffisantes pour détériorer les résultats.

On ne peut alors espérer une précision photométrique meilleure que 1 %, alors qu'un appareillage à simple faisceau permet d'atteindre des précisions photométriques de l'ordre de 0,2 %.

- La " précision " de  $\pm 2 \%$  entre 0 et 15 % T implique que l'on n'utilise jamais cette partie pour des études quantitatives.

- La précision de  $\pm 0,5 \%$  entre 15 % et 95 % T permet une étude quantitative avec quelques ménagements.

- La variabilité de la précision entre 15 % et 100 % entraîne évidemment une erreur pour passer aux densités optiques nécessaires pour les études d'énergie.

Nous consacrerons un paragraphe à ce défaut dans les chapitres traitant des simulations.

## 2°) Cellules de mesure thermorégulées -

Nous avons utilisé des cuves rectangulaires de 2 cm d'épaisseur pour les alcools dilués à  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre dans du tétrachlorure de carbone anhydre. Ces cellules sont en "Infrasil" et strictement équivalentes de par leur fabrication. Elles ne présentent aucune absorption parasite.

Un inconvénient de ces cuves est leur faible largeur utile (1cm) qui ne permet pas de les positionner facilement dans les faisceaux larges et fortement convergents du PERKIN-ELMER 521.

Ceci peut, si l'on n'y prend pas garde, entraîner des perturbations non négligeables de la ligne de base. Il serait souhaitable de travailler avec des faisceaux étroits et parallèles qui permettraient de régler correctement le parallélisme des cuves par rapport aux faisceaux qui doivent être exactement alignés.

Nous n'avons pas trouvé, dans le commerce, d'enveloppes de thermorégulation qui puissent convenir à notre problème : stabiliser à 0,1 degré près, entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+70^{\circ}\text{C}$ , des cuves rectangulaires de  $6 \text{ cm}^3$ .

Les spécifications requises sont nombreuses et souvent contradictoires, par exemple :

- Dérive nulle de la température avec le temps.
- Influence négligeable de la température du bloc de thermorégulation sur les performances du spectrophotomètre.
- mise rapide en équilibre de température.
- Facilité d'emploi.
- Prix abordable.

Nous avons mis au point, personnellement, après plusieurs essais, un système simple et robuste.

Il s'agit de deux radiateurs monoblocs en cuivre, de forte épaisseur, mis en contact étroit avec les cellules, grâce à une lame de pression adjointe à une face intérieure de chaque bloc. Un circuit de liquide, réfrigérant ou chauffant, de forme adaptée à la géométrie des cellules, est creusé à l'intérieur du cuivre massif.

Pour éviter que l'enceinte du spectrophotomètre ne soit perturbée par des variations de température dues aux cellules, une circulation d'air à 23°C, desséché et décarbonaté, est installée en permanence dans le compartiment de mesure, en plus du système d'arrivée d'azote sec prévu dans le spectrophotomètre lui-même. Pour éviter des condensations d'eau, ou les éliminer, dans le cas de mesures à basse température, la purge du système, suivie d'une descente progressive en température, nécessite alors plusieurs heures. Pour les mesures à la température ambiante ou au-dessus, le temps de mise en équilibre de l'ensemble peut être, par contre, particulièrement rapide, de l'ordre du quart d'heure.

Nous n'avons jamais observé une déviation de l'équilibre à la lecture des températures par thermocouples plongeurs, bien que l'enregistrement de certains spectres puisse durer près d'une heure.

Des systèmes divers sont indiqués dans la littérature (référence(1)). Nous avons songé nous-mêmes à une régulation au 1/10° de OC par des éléments PELTIER en nombre suffisant, montés en régulation proportionnelle et faisant corps avec une cellule en tantale ou autre matériau résistant parfaitement à des produits corrosifs et, malgré tout, bon conducteur de chaleur.

Cet appareillage, complexe et coûteux, n'est rentable que si le spectrophotomètre lui-même assure des conditions opératoires exceptionnelles.

3°) Largeur de bande spectrale -

Devant les difficultés rencontrées (voir chapitre II) pour déterminer expérimentalement la largeur de bande spectrale (S) dans la zone de 3.000 à 4.000  $\text{cm}^{-1}$  utilisée pour nos mesures nous l'avons calculée grâce à la formule :

$$S = C + B s$$

et au tableau de valeurs de B et C en fonction des fréquences fournis par le constructeur. On a :

$$C = \frac{F(s) \cdot \nu \cdot \cos \theta}{n \cdot a} \text{ (diffraction); } B = \frac{\nu^2 \cos \theta}{10^4 \cdot m \cdot n \cdot f} \text{ (largeur de fente géométrique )}$$

s = largeur mécanique de fente  
( en microns )

$\theta$  = angle de diffraction                       $\nu$  = fréquence en  $\text{cm}^{-1}$

n = nombre de traits au mm                      m = ordre utilisé du réseau

a = ouverture effective du faisceau collimaté                      f = distance focale du monochromateur

$F_{(s)}$  = fonction de largeur de fente physique

"  $\neq$  0,5 pour fentes normales

"  $\neq$  0,9 pour fentes extrêmement fines.

Avec la largeur de fente mécanique que nous avons utilisée

( s = 90 microns pour  $\nu = 3.600 \text{ cm}^{-1}$  ) :

$$C \neq 0,20 \text{ cm}^{-1} \quad B = 2,32 \cdot 10^{-2} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\mu} \right)$$

$$S \neq 2,30 \text{ cm}^{-1}$$

De plus, de 3.500 à 3.700  $\text{cm}^{-1}$ , en travaillant à énergie constante, S était toujours inférieur ou égal à 2,5  $\text{cm}^{-1}$ .

La correction de largeur de bande spectrale apportée par RAMSAY ; CABANA et SANDORFY (voir Chapitre II), dans le cas d'ailleurs d'une bande spectrale triangulaire, est négligeable dans notre cas. La réduction de la distorsion résiduelle demanderait des travaux importants pour un résultat final discutable (2). La forme des bandes est très peu perturbée car, pour des largeurs à mi-hauteur courantes dans nos spectres, par exemple : 15  $\text{cm}^{-1}$  et 21  $\text{cm}^{-1}$ , les rapports

$$\frac{\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max}}{\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta\nu_{1/2 \text{ apparent}}}{\Delta\nu_{1/2 \text{ réel}}} \quad \text{sont} \leq \text{à} \quad 1,02.$$

D'autre part, ces deux déviations ont une influence inverse sur l'aire intégrée d'un pic :

$$A = \pi L W \left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max} \frac{\Delta\nu_{1/2 \text{ réel}}}{2}$$

comme l'indique RAMSAY. En définitive, l'erreur est négligeable devant d'autres erreurs expérimentales.

#### 4°) Dilatation du solvant et des cuves -

En opérant de - 15°C à + 65°C, la dilatation des cuves en "Infrasil" est négligeable; par contre, la dilatation du solvant (tétrachlorure de carbone) est importante et comme nous travaillons à grande dilution (  $\leq 5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre), c'est elle seule qui entre en jeu :

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$$

de 0 à 70°C :

$$\alpha = 1,18384 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta = 0,89881 \cdot 10^{-6}$$

$$\gamma = 1,35135 \cdot 10^{-8}$$

Nos dilutions ont été effectuées à  $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  et les densités optiques obtenues à différentes températures ont été corrigées. La correction peut atteindre sensiblement 5 % aux températures extrêmes utilisées.

#### 5°) Le problème de l'eau -

La présence d'eau peut se manifester soit dans les cellules, soit sur leurs parois extérieures, soit dans le spectrophotomètre lui-même.

L'eau dans la cellule de mesure : Nous avons vérifié les valeurs des bandes d'absorption de l'eau (dans le tétrachlorure de carbone) indiquées par FOX et MARTIN (appareil à réseau) (3). Ces valeurs sont correctes à notre avis, et valables comme base de raisonnement. Il existe, dans la zone infrarouge que nous avons étudiée, deux bandes de l'eau ( $\nu_1$  et  $\nu_2$ ) que nous situons sensiblement à  $3.708-3.710 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande majeure et à  $3.618-3.619 \text{ cm}^{-1}$  pour la bande mineure. Il est admis couramment que le tétrachlorure de carbone saturé en eau en contient à peu près 0,01 % en poids. FOX et MARTIN indiquent 0,0069g/100g à  $18,3^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à près d'une partie d'eau pour 9.000 parties de tétrachlorure de carbone, ou à  $6,1 \cdot 10^{-3}$  mole d'eau par litre de solvant.

Notons tout de suite que, si l'on ne dessèche pas le solvant,

nous aurons, en fait, une solution en proportions à peu près égales d'eau et d'alcool dans le tétrachlorure de carbone.

Comme le coefficient d'extinction moléculaire de l'eau au maximum d'absorption pour la bande à  $3.710 \text{ cm}^{-1}$  est comparable à celui des bandes  $\nu$  (OH) libres de nombreux alcools étudiés (l'ordre de grandeur est respectivement de 35 et 35 à 70), la bande de l'eau située sur l'aile à hautes fréquences des alcools pourra fausser les valeurs de cette zone, si la cuve échantillon contient une quantité d'eau différente de celle de la cuve de référence.

La bande mineure située vers  $3.618 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{\text{max}}$  trois fois plus petit) est toujours gênante car placée dans les bandes d'absorption des alcools (voir démonstration par simulation en III<sup>e</sup> partie).

Avec une cuve de 2 cm d'épaisseur, l'eau à saturation dans le solvant absorbe à  $3.710 \text{ cm}^{-1}$  sensiblement 65 % de la lumière incidente.

Si l'eau absorbe à peu près 15 % de la lumière, on a une solution dans le tétrachlorure de  $0,9 \cdot 10^{-3}$  mole/litre, donc encore comparable en grandeur avec la quantité d'alcool. Si la bande absorbe 8 % de la lumière, c'est-à-dire s'il reste sensiblement 8 % de l'eau à saturation ( $5 \cdot 10^{-4}$  mole/litre) la bande mineure à  $3.618 \text{ cm}^{-1}$  absorbera, à son maximum, 2,5 % de la lumière incidente. C'est justement le cas que nous avons choisi de simuler en III<sup>e</sup> partie pour démontrer que cette influence résiduelle n'est pas négligeable.

Or, cette quantité d'eau restante est celle que nous pouvons attendre avec les meilleurs desséchants ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) et il ne faut pas oublier, en plus, que si la bande à  $3.618 \text{ cm}^{-1}$  absorbe 2,5 % de la lumière, ceci représente l'influence de 0,053 mg d'eau dans une cuve de  $6 \text{ cm}^3$ . On comprend mieux ainsi les précautions draconiennes qu'il faut employer pour éviter que l'une des cuves n'acquière ce supplément

d'eau (répétons que toutes les opérations, depuis l'obtention du produit pur jusqu'à l'enregistrement inclus, devraient être menées en atmosphère conditionnée).

Si tout est parfait, on aura une solution contenant 1 molécule d'eau pour 10 molécules d'alcool et 20.000 molécules de tétrachlorure de carbone.

Le supplément d'eau dont nous parlons peut venir aussi, évidemment, d'un dépôt préférentiel sur les faces d'une cuve.

Il peut provenir, aussi, d'un spectrophotomètre à deux faisceaux donnant deux chemins optiques différents et pour lequel la purge ne serait pas conduite correctement.





## CHAPITRE II

---

### FORMES REELLES ET APPARENTES DES BANDES D'ABSORPTION

#### EN INFRAROUGE

#### I - INTRODUCTION -

Il y a quelques dizaines d'années, l'intérêt s'était d'abord porté en spectrophotométrie infrarouge sur la position exacte des maximums d'absorption de substances variées. De nos jours, l'intérêt se concentre sur la détermination de l'intensité normalisée des bandes à leur maximum et de l'intensité intégrée normalisée .

Il s'agit, en maîtrisant son aspect quantitatif, de donner à l'infrarouge des bases théoriques solides et utilisables en pratique, de façon à rendre les mesures indépendantes des conditions expérimentales et d'établir ainsi des conditions normalisées .

Il s'agit aussi de rendre ce moyen d'étude encore plus puissant en analyse structurale pour lui permettre de différencier, non seulement des groupements, mais aussi, par exemple, les isomères de rotation d'un même groupement qui ont des fréquences très voisines .

Il s'agit, enfin, de lier les caractéristiques d'une liaison et la distribution des charges au moment dipolaire et à ses variations dans la vibration mise en cause .

Les mesures et l'interprétation des intensités des bandes infrarouges sont soumises à de grandes difficultés. L'intérêt est cependant soutenu par des progrès constants dans l'appareillage et, en particulier, l'apparition de spectromètres (à réseaux, double faisceau et haute résolution), donnant une largeur de bande spectrale beaucoup plus étroite que les

bandes d'absorption et, de plus, simples à mettre en oeuvre.

La forme des bandes est alors relativement peu perturbée par le défaut de monochromaticité.

Il y a de nombreuses années WILSON et WELLS (4) et BOURGIN (5) corrigeaient les erreurs photométriques correspondant à ce défaut, par des méthodes d'extrapolation, malheureusement longues et nécessitant des mesures dans de mauvaises conditions ( bruit de fond important ) .

L'intérêt se porte actuellement sur des techniques d'approximation faisant appel à des fonctions mathématiques assez simples, pouvant être intégrées dans un domaine de fréquence voulue.

Une approximation de ce genre, due à RAMSAY (6), a été largement employée, soit dans sa forme originale, soit dans sa forme modifiée par CABANA et SANDORFY (7).

Il y a, en particulier, trois problèmes principaux qui retiennent l'attention des chercheurs et que nous développerons :

- la recherche d'une expression mathématique adéquate pour décrire les bandes réelles que l'on obtiendrait avec un appareillage idéal (évidemment irréalisable).
- la connaissance, aussi précise que possible, des divers défauts de l'appareillage; défauts susceptibles de modifier le profil réel d'une bande (distortions d'origine optique, électronique et mécanique).
- la nécessité d'utiliser un calculateur électronique pour corriger les bandes expérimentales et pour permettre de résoudre de façon précise le problème du chevauchement des bandes proches.

Avant d'aller plus loin, il nous paraît utile de résumer les facteurs contribuant à la forme "réelle", par opposition avec la forme "expérimentale"

donc perturbée, d'une bande d'absorption pour en dégager le ou les facteurs essentiels dans le cas de l'absorption des milieux liquides dans la zone infrarouge qui nous intéresse.

## II - FACTEURS DETERMINANT LA FORME DES BANDES A L'ECHELLE DES VIBRATEURS -

Il est bien connu que l'absorption (ou l'émission) d'une radiation ne se fait pas à une fréquence unique, mais dans tout un intervalle de fréquences; toutes les raies et bandes infrarouges ont ainsi une largeur finie.

Les trois principaux facteurs déterminant la largeur d'une raie, à l'état gazeux, sont : a) amortissement de la radiation, b) effet DOPPLER, c) élargissement par collisions.

Ce dernier facteur est prédominant en phase liquide et nous nous y attarderons :

### a - Amortissement de la radiation :

La mécanique classique indique que la vibration d'un dipôle se traduit par une émission d'énergie qui diminue l'amplitude de la vibration. L'énergie ainsi perdue par rayonnement électromagnétique n'est pas monochromatique. Le traitement classique donne une largeur de raie constante quelle que soit la longueur d'onde et l'intensité de la raie :

$$\Delta \lambda_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2}$$

$$\left( \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta \nu}{\nu} \right)$$

et en nombre d'onde

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \nu_0^2$$

Le traitement, en mécanique quantique, introduit en plus dans l'expression un facteur propre à l'oscillateur. Ce facteur est très inférieur à l'unité en infrarouge et réduit encore la largeur naturelle de la raie. Or, à  $3.000 \text{ cm}^{-1}$ , la mécanique classique donne déjà une largeur de raie de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Nous ne tiendrons donc pas compte du facteur d'amortissement de la vibration.

b - Effet DOPPLER :

L'agitation thermique des molécules émettrices provoque une variation bien connue de la longueur d'onde émise.

Au repos absolu, on aurait une émission ou une absorption à un nombre d'ondes  $\nu_0$ . Les molécules, s'approchant ou s'éloignant avec une vitesse  $v$ , donnent un nombre d'ondes :

$$\nu = \nu_0 (1 \pm v/c) ;$$

avec une distribution de MAXWELL de la vitesse, l'absorption (ou l'émission) s'étendra dans un certain domaine de nombre d'ondes, avec un profil d'intensité de type Gaussien, et :

$$\Delta \nu_{1/2} = 2 (\ln 2)^{1/2} \left[ \frac{2RT}{M c^2} \right]^{1/2} \nu_0$$

Ainsi, pour  $\nu_0 = 3.000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $M = \text{poids moléculaire} = 100$   
 $T = 293^\circ \text{K}$

$$\Delta \nu_{1/2} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

L'effet est négligeable encore pour nos bandes infrarouges à l'état condensé.

c - Effet des chocs moléculaires :

C'est le facteur principal dans la détermination des largeurs de bandes à mi-absorption et des profils des raies des gaz diatomiques, en infrarouge, dans les conditions normales de température et de pression.

Cet élargissement a été étudié d'abord par LORENTZ (8), pour ce qui concerne les processus électroniques dans les atomes, les résultats s'appliquent au profil des structures fines de rotation dans les spectres de vibration de gaz tels : HCL, HCN, CO<sub>2</sub>.

La forme des raies ainsi obtenue a été largement adoptée pour décrire les profils des bandes d'absorption infrarouges des liquides.

La validité d'une telle supposition est cruciale et est impliquée dans de très nombreux travaux concernant l'évaluation des profils de bandes à l'état condensé.

Les hypothèses de LORENTZ sont les suivantes :

- Un atome ou une molécule absorbe ou émet à des valeurs discrètes de fréquences pendant le temps séparant les collisions ;
- Le rayonnement s'arrête brusquement au moment de la collision et l'énergie devient totalement de nature cinétique ;
- Les intervalles de temps entre collisions sont grands par rapport à la durée d'une collision ;
- L'effet de la collision est tel que toute orientation pré-existante n'est plus valable postérieurement ;
- Après la collision, les molécules sont orientées au hasard par rapport au champ électromagnétique. Une certaine polarisation fut introduite ensuite par VAN VLECK et WEISSKOFF (9) .

Le problème est celui de l'interaction d'un oscillateur de fréquence naturelle ( $\omega_0$ ), de masse ( $m$ ) et de charge ( $e$ ) avec un champ électrique ( $E \cos \omega t$ ). Le mouvement résultant est décrit par l'équation différentielle :

$$m \left( \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x \right) = e E \cos \omega t.$$

dont on peut penser à une solution du type :

$$x = C_1 \exp(i \omega t) + C_2 \exp(i \omega_0 t) + C_3 \exp(-i \omega_0 t),$$

$$\text{avec } C_1 = \frac{e E}{m (\omega_0^2 - \omega^2)}$$

et  $C_2$  et  $C_3$  déterminés par la nature de la collision.

Au temps ( $t - \theta$ ) a eu lieu une collision et  $x$  et  $\frac{dx}{dt}$  ont acquis instantanément des valeurs réglant le comportement ultérieur de l'oscillateur.

LORENTZ admit comme postulat que l'orientation après une collision n'est pas polarisée.

Un calcul, que nous ne donnerons pas ici, conduit à une expression complexe de  $\bar{x}$  (valeur moyenne de  $x$  par rapport à l'espace et au temps). A partir de sa partie imaginaire on peut montrer que le coefficient d'absorption  $\alpha$  à la fréquence  $\omega$  est donné par :

$$\alpha_{\omega} = \frac{2 \pi m e^2}{m \epsilon} \frac{\omega}{\omega_0} \left[ \frac{1/\nu}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\nu}\right)^2} - \frac{1/\nu}{(\omega + \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\nu}\right)^2} \right]$$

où  $n$  = nombre de molécules dans le système.

Après diverses conversions et certaines simplifications spécifiques au domaine infrarouge (largeur de bande à mi-absorption bien

inférieure à la fréquence naturelle, considération du seul premier état excité, etc ...) on aboutit à l'expression du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction du nombre d'ondes ( $\nu$ ) :

$$\alpha_{\nu} = k \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\frac{1}{2} \Delta \nu_{1/2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{2} \Delta \nu_{1/2}\right)^2} \right]$$

la partie entre crochets étant " la fonction de forme ".

D'où l'expression bien connue dite " de LORENTZ ", ou parfois de CAUCHY, fondée sur une distribution statistique des perturbations apportées par les molécules voisines :

$$L_N \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{a}{(\nu - \nu_{\max})^2 + b^2} \quad \text{avec} \quad \frac{a}{b^2} = L_N \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\max}$$

$$\text{avec } 2b = \Delta \nu_{1/2} \quad \text{et} \quad \frac{a}{b^2} = \text{hauteur du pic}$$

N.B. - L'amortissement de l'oscillateur se traduit aussi par une fonction de CAUCHY, alors que l'effet DOPPLER conduit à une fonction de répartition de GAUSS :

$$y = a' \exp \left( - \frac{x^2}{\sigma^2} \right) = \frac{a}{b^2} \exp \left( - \frac{x^2 (\ln 2)}{b^2} \right)$$

$$\text{avec } a' = \text{hauteur du pic} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{b}{\sqrt{\ln 2}}$$

$$\Delta \nu_{1/2} = 2 \sigma (\ln 2)^{1/2}$$



En conclusion : si l'on admet que le contour des bandes est déterminé surtout par les chocs moléculaires, — avec un temps de collision petit devant le temps séparant les collisions — on peut alors supposer, pour les larges bandes de l'infrarouge en phase liquide, que ledit contour de bande s'approche de la forme de CAUCHY utilisée par LORENTZ.

Il serait simpliste, toutefois, d'espérer obtenir exactement un profil de LORENTZ, en solution, même avec l'appareil idéal n'introduisant aucune distorsion.

En effet, tout ce qui a été dit concerne des molécules absorbantes strictement identiques, ce qui n'est jamais le cas. Si les différences entre les fréquences de vibration des diverses espèces sont petites, on obtiendra simplement des bandes élargies plus ou moins asymétriques.

Les causes de tels élargissements peuvent être très diverses.

Ainsi, le mélange d'espèces isotopiques produit des bandes étroitement imbriquées; ceci a été constaté pour des dérivés halogénés dont le caractère de GAUSS a été discuté par Yu.P.TSYASHCHENKO (10).

Les interactions solvant-soluté, bien plus complexes, vont de la dimérisation simple (comme dans quelques formes de liaison hydrogène) jusqu'à des complexes quasi-orientés et peu stables, différant seulement des complexes de transition par leur durée de vie appréciable vis-à-vis de la fréquence de vibration. De telles interactions peuvent amener un caractère de GAUSS prononcé, car les espèces participantes peuvent être nombreuses.

### III - FACTEURS INSTRUMENTAUX MODIFIANT LA FORME DES BANDES -

Avant d'aborder l'étude mathématique des bandes, il est nécessaire de parler ici des cas réels obtenus avec des appareillages commerciaux; ceux-ci introduisent des distorsions qui doivent être minimisées et, pour certaines, éliminées, dans la mesure du possible, avant tout traitement mathématique important.

Une expression générale, tenant compte de toutes les distorsions provenant de l'appareillage, peut être appelée "fonction instrumentale". Une telle expression ne peut être obtenue expérimentalement. Nous allons la décrire en termes mathématiques généraux (11) (12) (13).

On traitera d'abord les distorsions d'origine optique (a), puis celles d'origine électronique causées par le système enregistreur (b), d'où le choix des conditions opératoires optimales (c).

#### a)- Distorsions d'origine optique ;

Quand un spectrophotomètre est calé à un nombre d'onde déterminé, en fait un intervalle fini de nombre d'ondes est transmis avec un profil d'intensité caractéristique et enregistré comme un nombre d'onde unique.

La distribution d'énergie en fonction du nombre d'onde, à la sortie de la fente terminale du monochromateur, dépend de plusieurs facteurs : 1) figure de diffraction à la fente de sortie, 2) largeur des fentes d'entrée et de sortie, 3) aberrations des miroirs et des lentilles et mauvais alignement des miroirs, lentilles et fentes.

#### I) Diffraction aux fentes :

Si les largeurs des fentes mécaniques sont faibles vis-à-vis de la longueur d'onde, la distribution d'énergie dans le faisceau de sortie

est réglée par la diffraction, classique et bien connue, d'un faisceau de radiations continues ayant une certaine étendue spectrale (14) .

Cependant, à cause des faibles intensités des sources infrarouges disponibles et, parfois, de détecteurs peu sensibles, la spectroscopie infrarouge ( particulièrement celle des solutions diluées nécessitant des cuves de grande longueur ) impose l'élargissement des fentes pour augmenter l'énergie .

L'importance des phénomènes de diffraction et des aberrations optiques devient alors négligeable et la " fonction de fente " est déterminée, pratiquement, par les propriétés géométriques de l'image de la fente lorsque la longueur d'onde est très faible par rapport à la largeur mécanique de fente .

## 2) Largeurs des fentes d'entrée et de sortie :

Ce problème est d'ordre tout à fait général car l'on ne possède jamais de récepteurs ponctuels qui supprimeraient la difficulté en donnant, en quelque sorte, une ordonnée exacte pour une abscisse exacte .

Déjà, en 1871, Lord RAYLEIGH (15) donnait une correction pour la distribution de chaleur dans le soleil (ou autre source de lumière ) mesurée avec une thermopile à réponse linéaire, d'une largeur finie, placée dans un spectre ; thermopile qui donnait l'intégrale de l'énergie dans une bande finie de longueurs d'ondes .

Si la fente d'entrée d'un monochromateur idéal était infiniment fine et si l'on négligeait les effets de diffraction, la bande passante de l'instrument aurait une forme rectangulaire et sa largeur serait exactement la largeur de la fente de sortie .

Avec une fente d'entrée de largeur finie, la bande passante du monochromateur est généralement de forme trapézoïdale et devient trian-

gulaire lorsque l'image de la fente de sortie a la même largeur que la fente d'entrée, à condition que l'alignement des fentes soit parfait. Si l'alignement est imparfait, la fonction de fente triangulaire prendra un certain caractère gaussien. Ce raisonnement est valable, que le faisceau de radiations soit monochromatique ou non, pourvu que la fente d'entrée soit égale à celle de sortie et que leur largeur soit bien supérieure à la longueur d'onde étudiée.

Posons :  $k(\nu - \nu_i)$  fonction de fente;  $g(\nu)$  fonction représentant la bande d'absorption non perturbée par la largeur de fente finie,  $f(\nu)$  fonction de la bande apparente.

Comme les radiations de tous les nombres d'ondes, pour lesquelles  $k(\nu - \nu_i)$  est finie, participent à l'intensité observée en  $\nu_i$ , le profil apparent de la bande d'absorption sera :

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) k(\nu - \nu_i) d\nu \quad (I)$$

C'est une fonction de combinaison de  $k(\nu)$  et  $g(\nu)$  dans laquelle  $k(\nu)$  veut représenter toutes les distorsions systématiques dues à l'appareillage (fente, optique, électronique ...)

### 3) Aberration des miroirs et lentilles, défauts d'alignement:

L'influence de ces facteurs est négligeable vis-à-vis de celle de la fonction de fente, même sur les appareils commerciaux actuellement disponibles pour une recherche de routine, à condition qu'ils soient vérifiés de temps à autre.

b) Distorsions électroniques du profil de bande :

La constante de temps finie de l'amplificateur est la cause principale de la distorsion électronique dans le système d'enregistrement (16).

Des faits exposés dans de nombreux articles spécialisés, nous ne retiendrons que le résultat observé sur une bande **symétrique** : une telle bande devient alors dissymétrique; si la vitesse d'enregistrement du spectre est trop grande pour la constante de temps utilisée on peut observer qualitativement un abaissement du pic ainsi qu'un élargissement de la bande et un déplacement du maximum dans la direction du balayage. Une telle dissymétrie accidentelle peut être distinguée d'une dissymétrie réelle en enregistrant le même spectre très lentement dans des directions opposées, toutes conditions égales par ailleurs.

On inclut habituellement, dans ces distorsions électroniques de filtrage, celles dues à l'inertie des diverses parties mobiles du spectrophotomètre. Elles sont en général négligeables, bien que nombreuses, sur les modèles à double faisceau perfectionnés.

L'asymétrie obtenue dépend du rapport : vitesse/largeur de bande à mi-hauteur .

De plus, il faut noter l'influence catastrophique d'une dégradation, même légère (poussière), du peigne (atténuateur mécanique); son déplacement étant transmis au système d'enregistrement, on n'aura plus, dans ce cas, la linéarité voulue entre le zéro et le 100 %. C'est une limitation majeure de la précision des appareils à double faisceau utilisant le principe du zéro optique. Le PERKIN-ELMER 521 utilise ce principe.

c) Choix des conditions opératoires optimales :

Pour obtenir des spectres aussi peu perturbés que possible par les facteurs que nous avons résumés, il est souvent nécessaire de faire fonctionner les appareils commerciaux disponibles dans des conditions assez éloignées des conditions habituelles.

Les conditions opératoires optimales comprennent les choix de la largeur de fente, de la vitesse d'enregistrement, de la constante de temps du système de "détection - amplification" et du rapport signal/bruit.

Ces variables sont interdépendantes et il n'est malheureusement pas possible de travailler à fentes fines (faible déformation des bandes), à grande vitesse ( $\frac{dv}{dt}$ ) d'enregistrement (rentabilité) et rapport signal sur bruit (R) important (bruit de fond négligeable).

Pour résumer, indiquons que l'énergie à la fente de sortie est proportionnelle au carré de la largeur de fente mécanique ( $W_s$ ),  $[E = k W_s^2]$ , cette énergie correspond à un voltage de sortie  $V_o$  et que, si l'on opère avec des solutions diluées, donc sous fortes épaisseurs, on ne pourra travailler avec les fentes fines souhaitables.

De plus, des sources infrarouges relativement puissantes (comme les "globars"), rendent délicat le problème de thermorégulation si toute leur énergie est envoyée sur l'échantillon.

D'autre part, le voltage (N) correspondant aux bruits est inversement proportionnel à la racine carrée de la constante de temps ( $\tau$ ).

Donc, pour avoir un bruit de fond faible, on adopte une constante de temps grande qui demande alors une vitesse d'enregistrement faible;

on a : 
$$N^2 = K \frac{1}{\tau} = k' \frac{dv}{dt} ; V_0 = k' W_S^2 ; R = \frac{V_0}{N}$$

donc : 
$$R = C \frac{W_S^2}{\left(\frac{dv}{dt}\right)^{1/2}} \quad \text{ou : } W_S = C \frac{R^{1/2}}{\left(\frac{dv}{dt}\right)^{1/4}}$$

ou : 
$$\frac{dv}{dt} = C \frac{W_S^4}{R^2}$$

On voit donc, théoriquement, que l'on peut avoir une haute résolution avec un niveau de bruit faible, en augmentant la constante de temps et en enregistrant suffisamment lentement. Mais si l'on veut réduire de moitié la largeur de bande spectrale, la vitesse d'enregistrement devra être seize fois plus lente.

Ceci peut amener à faire des enregistrements durant de nombreuses heures et à avoir ainsi, malencontreusement, des dérives variées, en particulier celle du système de thermorégulation (1).

Il est dès lors évident que, pour obtenir des résultats valables en infrarouge quantitatif, il est nécessaire de travailler avec le maximum d'énergie possible. En effet, avec une grande énergie, le temps de réponse est court. Pour les appareils à double faisceau à zéro optique, le temps de réponse du système photométrique dépend de l'énergie dans le canal de référence (nécessité d'un solvant très peu absorbant).

D'autre part, le rapport énergie "monochromatique"/énergie parasite sera plus favorable.

Il faut ainsi choisir des appareils "lumineux"; or, "plus un appareil est dispersif et plus il est lumineux". En effet, plus il est dispersif et plus on pourra travailler avec des fentes larges pour une bande passante donnée. Il faut donc utiliser des appareils infrarouges à

réseaux : leur haute résolution permet d'exécuter des spectres en des temps raisonnables, en couvrant les fentes tout en gardant une résolution convenable.

Ceci nous amène naturellement, les appareils étant par nature imparfaits, à analyser les procédés permettant de rétablir, au moins approximativement, les courbes réelles à partir des courbes expérimentales.

#### IV - DETERMINATION DE LA FORME REELLE DES BANDES A PARTIR DE LEUR FORME APPARENTE -

##### a) Généralités -

Il n'entre pas dans nos desseins d'exposer exhaustivement les efforts nombreux déjà tentés dans ce sens, spécialement par les astrophysiciens. Les connaissances dans ce domaine complexe sont encore imparfaites et semi-quantitatives.

Pour l'instant, une courbe infrarouge réelle ne peut être tirée analytiquement (stricto sensu) d'une courbe expérimentale car nous ne possédons pas une formulation exacte et complète des divers éléments de distorsion des spectres qui devraient être inclus dans une "fonction instrumentale" générale.

Par contre, si l'on adopte certaines expressions analytiques pour le profil de bande observé  $f(\nu_i)$  et pour la fonction instrumentale  $k(\nu - \nu_i)$  le problème est alors de résoudre la "fonction de distorsion"

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) k(\nu - \nu_i) d\nu$$



Nous ne faisons que signaler la solution analytique de  $g(\nu)$  par l'analyse de FOURIER (11) dans le cas où la fonction instrumentale et le profil de la bande observée sont tous deux, à la fois, soit du type de CAUCHY, soit du type de GAUSS. On constate alors, par le calcul, que la largeur réelle à mi-hauteur a pour expression :

$$\text{(CAUCHY)} \quad \Delta\nu_{1/2}^{\text{réelle}} = \Delta\nu_{1/2}^{\text{apparente}} - \Delta\nu_{1/2}^{\text{fonction instrumentale}}$$

$$\text{(GAUSS)} \quad \Delta\nu_{1/2}^{\text{réelle}} = \left[ \left( \Delta\nu_{1/2}^{\text{apparente}} \right)^2 - \left( \Delta\nu_{1/2}^{\text{fonction instrumentale}} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Ce cas simple se présente rarement en infrarouge, et la fonction  $f(\nu)$  de la bande observée peut être traitée souvent comme un mélange GAUSS - CAUCHY appelé "fonction de combinaison" de VOIGT :

$$f(\nu_i) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_i)^2}{\chi^2} \right] \frac{\chi_1}{\chi_1^2 + (\nu - \nu_0)^2} d\nu$$

$$f(\nu_i) = \frac{1}{\pi \chi_2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[ -\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\chi_2^2} \right]}{1 + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\chi_1^2}} d\nu$$

Le rapport des constantes  $\frac{\chi_1}{\chi_2}$  représente la proportion des deux formes  $\frac{\text{CAUCHY}}{\text{GAUSS}}$ .

Pour une aire (A) donnée, une telle fonction de VOIGT est entièrement déterminée par A,  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ . Des tables permettant de calculer de tels profils à partir de

$$\frac{\chi_1}{\Delta\nu_{1/2}}, \quad \frac{\chi_1}{\chi_2}, \quad \frac{\chi_2}{\Delta\nu_{1/2}}, \quad \frac{\chi_2^2}{(\Delta\nu_{1/2})^2}$$

ont été publiées par VAN DE HULST et REESINK (17).

Il est donc compréhensible que de telles fonctions soient adaptées pour décrire par approximation les formes des bandes expérimentales qui peuvent être le résultat complexe d'une fonction de fente combinée avec une fonction de distorsion électronique, le tout (plus ou moins gaussien) combiné à son tour avec une fonction de bande réelle type de CAUCHY.

Une telle analyse est souvent appliquée à des bandes isolées\* et considérées comme symétriques. On n'emploie, comme on l'a vu, que la hauteur du pic à son maximum et sa largeur à mi-hauteur. Or, par ces points, on peut faire passer une courbe de CAUCHY, une courbe de GAUSS et les courbes de VOIGT que l'on veut.

Aussi, avec des données expérimentales devenant de plus en plus précises, s'est-il avéré nécessaire de serrer le problème de plus près et de tenir compte des dissymétries observées. Il s'agit alors de la "méthode des moments tronqués" que nous ne décrirons pas (18). Signalons seulement qu'elle demande la connaissance, aussi précise que possible, de l'ordonnée du maximum, car elle est très sensible à de petits changements de cette valeur. Dans ce but, N. JONES (19) a expérimenté des fonctions polynomiales de divers ordres pour approcher des régions de courbes au voisinage de leur maximum.

---

\*N.B. - Il est évident que les traitements complexes effectués sur une bande seule deviennent beaucoup plus compliqués mathématiquement, souvent inextricables et toujours extrêmement coûteux, lorsqu'on les applique à un ensemble de bandes qui se chevauchent et dont les formes ne peuvent être déterminées parfaitement à priori.

b) Evaluation des paramètres par intégration numérique -

Des évaluations approchées des relations entre  $f(\nu)$  et  $g(\nu)$ , comme celles obtenues par intégration numérique, ont été largement employées pour déterminer les aires "réelles" des bandes, les hauteurs de pics et les largeurs à mi-hauteur, à partir des données expérimentales.

Il s'agit essentiellement, au départ, des travaux de RAMSAY (6) et de CABANA et SANDORFY (7).

1°) Méthode de RAMSAY : Les hypothèses de base sont les suivantes : profil de bande de CAUCHY et fonction instrumentale triangulaire symétrique.

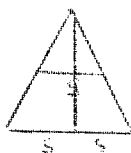
$I_0$  et  $I$  sont les intensités réelles, incidentes et transmises, qui seraient obtenues avec une radiation monochromatique ( $\nu_i$ ) et une fonction de fente :  $k(|\nu - \nu_0| \leq s)$ .

$T_0$  et  $T$  sont les valeurs correspondantes apparentes. On a donc :

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{\nu_i - s}^{\nu_i + s} I_{\nu} k(|\nu - \nu_0| \leq s) d\nu}{\int_{\nu_i - s}^{\nu_i + s} I_{0\nu} k(|\nu - \nu_0| \leq s) d\nu}$$

avec  $s$  :

$S$  = surface



La fonction de fente est égale à zéro en dehors du domaine  $\nu_i \pm s$  ;

de plus  $I_0 = C^{te}$  dans ce domaine ;

alors, formellement :

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{I}{I_0}\right)_{\nu} k(|\nu - \nu_0| \leq s) d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} k(|\nu - \nu_0| \leq s) d\nu}$$

Si l'on admet que la bande a un profil de LORENTZ et que la fonction de fente est triangulaire (avec base =  $2s$  et hauteur 1)

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\nu_i} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{-a}{[(\nu_i - \nu_0)^2 + b^2]} \right\} K(\nu_i - \nu_0) d\nu}{S}$$

avec  $S$  = surface correspondant à la fonction de fente.

RAMSAY a intégré numériquement cette équation pour diverses valeurs de  $a$ ,  $b$  et  $s$ , pour obtenir les profils des bandes d'absorption correspondantes "apparentes".

A partir de ces données, on peut calculer les paramètres apparents :  $\Delta\nu_{1/2}^a$ ,  $L_N\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}$  et les aires totales correspondantes. Il est possible enfin de comparer, pour diverses valeurs de  $\frac{S}{\Delta\nu_{1/2}^a}$ , les valeurs correspondantes prises par  $\frac{L_N\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\max}}{\Delta\nu_{1/2}^a}$

$$\text{ou par } \frac{\Delta\nu_{1/2}^a}{\Delta\nu_{1/2}^r} \quad L_N\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max} \quad \text{en fonction de } L_N\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}$$

(l'indice  $r$  se rapporte aux valeurs réelles).

On chiffre ainsi la correction nécessaire pour le calcul de l'aire intégrée réelle de LORENTZ. Une bande d'un soluté obéissant à la loi de LAMBERT-BEER aura comme surface :

$$A = \frac{1}{c\ell} \int L_N\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu} d\nu = \frac{1}{c\ell} \int \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} d\nu = \frac{1}{c\ell} \pi \frac{a}{b}$$

$c$  = concentration de la solution

$\ell$  = longueur de cuve

ou, si l'on utilise les paramètres apparents,

$$A = \frac{k}{c\ell} \Delta\nu_{1/2}^a L_N\left(\frac{T_0}{T}\right)_{\max}$$

avec :

$$K = 1,57 \cdot \frac{\Delta \nu_{1/2}^r}{\Delta \nu_{1/2}^a} \cdot \frac{L_N \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\max}}{L_N \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\max}}$$

RAMSAY a donné divers tableaux très utilisés pour corriger ainsi les bandes apparentes du défaut de non monochromaticité dans le cas simplifié de bandes lorentziennes perturbées par une fonction de fente triangulaire. De ces tableaux, on peut tirer que :

- a) l'intensité apparente d'un pic ne dépasse jamais l'intensité réelle ;
- b) la largeur de bande apparente à mi-absorption n'est jamais inférieure à celle réelle ;
- c) les aires intégrées sont beaucoup moins sensibles à l'erreur introduite par des fentes non nulles, car la diminution d'intensité d'un pic produite par de telles fentes est grossièrement compensée par un élargissement du pic en question.

Les critiques que l'on peut faire de la méthode de RAMSAY sont qu'elle ne se sert que de trois points expérimentaux, que la courbe de LORENTZ ne représente pas toujours correctement la forme des courbes d'absorption et que la fonction de fente triangulaire peut être une approximation grossière.

## 2°) Méthode de CABANA et SANDORFY :

Ces auteurs, partant toujours des mêmes hypothèses (courbe de LORENTZ, fonction de fente triangulaire), ont calculé les largeurs de bandes à différentes hauteurs (1/8, 1/4, 1/2, 3/4) .

Ces largeurs, pour une courbe de LORENTZ :

$$L_N\left(\frac{I_c}{I}\right) = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}$$

sont liées au facteur  $b$  de la façon simple suivante :

$$\Delta\nu_{1/8} = 2\sqrt{7} \quad b$$

$$\Delta\nu_{1/4} = 2\sqrt{3} \quad b$$

$$\Delta\nu_{1/2} = 2 \quad b$$

$$\Delta\nu_{3/4} = \frac{2}{\sqrt{3}} \quad b$$

On passe des  $\Delta\nu^a$  (expérimentaux) aux  $\Delta\nu^h$  (de LORENTZ) par des tableaux comparables à ceux de RAMSAY pour  $\Delta\nu_{1/2}$ . Les valeurs de  $b$  ainsi obtenues sont différentes entre elles, sauf si les courbes expérimentales sont des lorentziennes pures, modifiées par une fonction de fente triangulaire et n'ayant subi aucune distorsion d'une autre sorte (cas très simplifié en fait).

Les divers  $\Delta\nu$  corrigés (ou les  $b$  qui leurs sont liés simplement) servent alors à calculer les intensités intégrées totales correspondantes.

On pourra faire la moyenne des intensités intégrées pour avoir un résultat meilleur parce que basé sur neuf points au lieu de trois.

On peut ensuite essayer de retrouver la courbe expérimentale à partir de chacune des courbes de LORENTZ. Pour celà, on les combine chacune avec la fonction de fente triangulaire choisie. On s'aperçoit alors, généralement, que la courbe expérimentale ne coïncide bien avec une courbe "reconstruite" que dans la zone où se trouve le paramètre  $\Delta\nu$  qui a servi à reconstruire la courbe. Ce fait est exploité par les

auteurs en effectuant une "intégration par segments" (tranches dont la détermination des limites est laissée à l'expérience du chercheur).

CABANA et SANDORFY observent que, pour leurs cas expérimentaux,  $\Delta\nu_{1/4}^a$  paraît préférable à  $\Delta\nu_{1/2}^a$  si l'on applique la méthode de RAMSAY à trois points. Il est évident qu'il s'agit d'une méthode séduisante, capable d'améliorations avec l'introduction de paramètres fonctionnels supplémentaires. Son principal mérite est d'obtenir des aires intégrées réelles meilleures, quand bien même les sections de surfaces de CAUCHY n'auraient aucune signification physique.

Avec des spectres en phase liquide, ayant des intensités maximales moyennes et explorés avec des largeurs de bande spectrale faibles, ce traitement de correction de fente perd de son intérêt premier.

Ainsi, pour nos spectres (exécutés avec une largeur de bande spectrale voisine de  $2,5 \text{ cm}^{-1}$ ), dont les  $\Delta\nu_{1/2}$  sont sensiblement compris entre  $15 \text{ cm}^{-1}$  et  $20 \text{ cm}^{-1}$  et les  $L_N\left(\frac{I_c}{I}\right)_{\text{max}}$  entre 1,4 et 0,80, en admettant à priori des pics réels lorentziens ou quasi-lorentziens, (hypothèse vérifiée par les calculs que nous exposerons) les tables de corrections de CABANA et SANDORFY pour les divers  $\frac{s}{\Delta\nu^a}$  nous donnent des valeurs de  $\frac{L_N\left(\frac{I_c}{I}\right)_{\text{max}}}{L_N\left(\frac{I_c}{I}\right)_{\text{max}}}$  comprises entre 1,01 et 1,02 et pour  $\frac{\Delta\nu^a}{\Delta\nu_{1/2}^a}$  des valeurs identiques. Ces erreurs de l'ordre de 1 % ne doivent pas être corrigées car elles ne sont plus significatives étant donné les hypothèses trop simples de la méthode. Leurs influences sur l'aire intégrée se compensent grossièrement comme nous l'avons indiqué plus haut.

D'autre part, elles n'influent en rien sur la détermination des énergies d'interaction que nous nous proposons de calculer, car nous nous servons des mêmes bandes d'un même produit étudié à diverses températures sur lesquelles nous effectuons des rapports d'aires.

Ce qui est capital pour nous est de voir, par l'analyse numérique, si l'hypothèse de bandes simples lorentziennes pures nous permet de synthétiser des courbes à plusieurs bandes coïncidant correctement avec les courbes expérimentales entachées d'erreurs d'enregistrement et de relevé.

En résumé : l'hypothèse de composantes de LORENTZ pures est une hypothèse de travail qui s'est révélée fructueuse pour les buts que nous nous étions fixés, dans les conditions expérimentales qui étaient les nôtres.

c) Evaluation des paramètres réels par extrapolation :

Les méthodes de recherche des bandes réelles qui ont recours aux mesures sur les bandes apparentes au fur et à mesure que l'on diminue la largeur de bande spectrale et à l'extrapolation à largeur de bande spectrale nulle, ne peuvent être qu'empiriques car on ne dispose d'aucun moyen théorique ou expérimental pour obtenir les fonctions exactes de bande spectrale.

Des analyses complètes du problème ont été faites par RUSSELL et THOMPSON (20) MORCILLO et collab. (21) PEISAKHSON (22) et SHCHEPKIN (23).

Pour la recherche de l'aire intégrée vraie, les bases théoriques sont plus solides avec les méthodes de BOURGIN (5) et WILSON et WELLS (4).

Cependant, en exploitant tous les avantages procurés par les nouveaux spectrophotomètres à réseaux de haute résolution, de telles corrections d'aires perdent beaucoup de leur intérêt, sauf pour les bandes très fines comme l'indiquent K.S.SESHADRI et R.N.JONES(3) 1070.



Le surcroît de travail est, dans ce cas, injustifié. De plus, sa mise en application aux cas de chevauchements de bandes est complexe.

#### V - EFFETS DUS AUX PERTURBATIONS STATISTIQUES SUR LA MESURE DES ABSORBANCES VERITABLES ET APPARENTES -

Pour la fonction d'ensemble (1) vue plus haut page 20 nous avons inclus dans la fonction instrumentale  $k(\nu - \nu_i)$  toutes les distorsions systématiques de l'appareillage.

Mais il faut tenir compte des erreurs que l'on peut traiter seulement par des lois statistiques et qui sont liées : aux changements des paramètres du système optique pendant le temps d'analyse, à des phénomènes de fluctuations au niveau du détecteur, à des changements de brillance de la source dans les appareils à simple faisceau. C'est ce que nous appelons, sans préciser plus "bruit de fond", phénomène d'une essence physique différente de celle des défauts précédemment indiqués.

On a alors une "fonction de convolution" plus complète :

$$f(\nu_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) k(\nu - \nu_i) d\nu + \xi(\nu)$$

L'analyse de la fonction additionnelle  $\xi(\nu)$  n'a pas été faite, sauf dans le cas où on la limite aux fluctuations se produisant dans le détecteur (bruit de JOHNSON en particulier).

D'une façon générale, le bruit de fond constaté (II), sans préciser plus sa nature, est proportionnel au gain appliqué, inversement proportionnel à la largeur de fente ...etc... De plus, la vitesse optimale d'obtention du spectre est liée à lui par  $V = k b^2$ . Il est donc nécessaire, si l'on veut une haute résolution, de travailler lentement.

$$b = k \frac{1}{s} \sqrt{\frac{G}{\theta T_r}} \quad (\text{II})$$

G = gain

s = largeur de fente

k = constante de proportionnalité

$\theta$  = période liée au temps de réponse

$T_r$  = transmission totale de l'appareil dans le faisceau de référence.

Du point de vue mathématique, la fonction de convolution (I) permet d'obtenir une solution aussi fine que l'on veut.

Les appareillages font que, si l'on réduit la largeur de fente, on augmente le bruit de fond selon (II). Il s'agit donc toujours de choisir le compromis le mieux adapté au type de travail entrepris.



DEUXIEME PARTIE

---

METHODES DE RESOLUTION DE CERTAINS PROBLEMES

NON LINEAIRES PAR L'ANALYSE NUMERIQUE

LINEAIRE



## CHAPITRE I

---

### GENERALITES - ( SCHEMA DU PROBLEME ET DES METHODES )

#### A - Enoncé du problème :

Soit  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ ,  $N$  valeurs régulièrement espacées de la variable indépendante et  $y_1, y_2, y_3, \dots, y_N$ , les  $N$  valeurs expérimentales correspondantes.

$N$  est grand ( $\geq 150$ ) et  $x_i$  varie de 1 à  $N$  avec un pas de 1 ( $x_1 = 1$ ,  $x_2 = 2$ ,  $x_3 = 3$ ,  $\dots$ ,  $x_{N-1} = N - 1$ ,  $x_N = N$ ).

On se propose de savoir si les  $y_i$  sont les valeurs prises exactement ou approximativement en  $x_i$  par une fonction  $F(x)$  de la forme :

$$F(x) = \sum_{j=1}^{j=z} \frac{a_j}{(x - \nu_j)^2 + b_j^2}$$

avec  $z \geq 2$  dans la bande complexe à analyser.

Les quantités  $a_1, b_1, \nu_1, a_2, b_2, \nu_2, \dots, \nu_z$  ; sont les paramètres, tous positifs, que l'on veut déterminer.  $F(x)$  est une fonction de  $x$ , les paramètres  $a_1, b_1, \nu_1, a_2, b_2, \nu_2, \dots, \nu_z$  ; étant fixés.

#### B - Méthodes :

##### a) distance euclidienne :

Dans la recherche d'une solution d'un problème utilisant des méthodes d'approche on a, de tous temps, implicitement ou explicitement, appliqué des critères de validité concernant le processus employé.

Supposons que nous ayons trouvé des valeurs pour les paramètres  $a_1, b_1, \nu_1, a_2, b_2, \nu_2, \dots, \nu_z$ , nous disposons alors de la suite des nombres :

$$F(x_1), F(x_2), F(x_3), \dots, F(x_N).$$

Le problème habituel est de la comparer à la suite de nombres expérimentaux :

$$y_1, y_2, y_3, \dots, y_N.$$

Une norme parmi d'autres, mais particulièrement facile à utiliser, est la distance euclidienne entre ces tableaux de nombres. Nous avons, effectivement, adopté cette distance :

$$d = \left( \bar{\Phi} \right)^{1/2}$$

$$\text{avec : } \bar{\Phi} = \sum_{i=1}^{i=N} (\varphi_i)^2 \quad \text{et } \varphi_i = y_i - F(x_i)$$

Les divers  $\varphi_i$  sont les différences (résidus) entre valeurs mesurées ( $y_i$ ) et valeurs calculées  $F(x_i)$ . La quantité  $\bar{\Phi} = d^2$  est un nombre positif qui devient égal à zéro, seulement si tous les résidus  $\varphi_i$  sont égaux à zéro, c'est-à-dire si, en chaque point, la valeur calculée est égale à la valeur observée.

b) Principe de la recherche d'un extremum :

Dans notre cas la distance euclidienne est, en fait, fonction des paramètres non linéaires indiqués plus haut. Pour que cette distance soit minimum (dans la pratique on utilise  $\bar{\Phi} = d^2$  pour faciliter les calculs) il faut que l'on fasse :

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a_j} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial b_j} = 0$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial v_j} = 0$$

avec  $j = 1 \dots z$

$$\text{Or } \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a_j} = 2 \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{\partial F}{\partial a_j} \right) (F(x_i) - y_i) = 0$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial b_j} = 2 \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{\partial F}{\partial b_j} \right) F(x_i) - y_i = 0$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial v_j} = 2 \sum_{i=1}^{i=N} \left( \frac{\partial F}{\partial v_j} \right) F(x_i) - y_i = 0$$

avec  $j = 1 \dots z$

Ce système ne peut se résoudre facilement puisque non linéaire en les  $a_j, b_j, v_j$ .

c) Résolution par approximation successives :

Si l'on dispose, par un moyen à déterminer, de valeurs approchées convenables des paramètres, soit :

$$a_1^{\circ}, b_1^{\circ}, v_1^{\circ}, a_2^{\circ}, b_2^{\circ}, v_2^{\circ}, \dots, v_z^{\circ},$$

on peut essayer d'obtenir de meilleures valeurs en posant :



$$a_1 = a_1^{\circ} + \alpha_1$$

$$b_1 = b_1^{\circ} + \beta_1$$

$$v_1 = v_1^{\circ} + \gamma_1$$

$$\vdots$$

$$v_z = v_z^{\circ} + \gamma_z$$

On a alors pour  $\bar{\Phi}$  :

$$\bar{\Phi} = \sum_{i=1}^{i=N} \left[ F(x_i; a_1^{\circ} + \alpha_1; b_1^{\circ} + \beta_1; v_1^{\circ} + \gamma_1; \dots; v_z^{\circ} + \gamma_z) - y_i \right]^2$$

Si  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \dots, \gamma_z$  sont supposés petits, on peut alors développer les fonctions  $F(x_i, a_j, b_j, v_j)$  autour de  $a_1^{\circ}, b_1^{\circ},$

$v_1^{\circ}, \dots, v_z^{\circ}$  en s'arrêtant au premier ordre :

$$\bar{\Phi} = \sum_{i=1}^{i=N} \left[ F(x_i, a_1^{\circ}, b_1^{\circ}, v_1^{\circ}, \dots, v_z^{\circ}) + \alpha_1 \left( \frac{\partial F}{\partial a_1} \right)_0 + \beta_1 \left( \frac{\partial F}{\partial b_1} \right)_0 + \dots - y_i \right]^2$$

On dispose alors d'une expression de  $\bar{\Phi}$  que l'on peut minimiser par rapport aux paramètres  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \dots, \gamma_z$

qui figurent dans cette expression quadratique et cela par l'utilisation d'une méthode aux moindres carrés linéaire indiquée à présent sous forme d'exemple.

Soit la fonction  $F(x)$ , dépendant linéairement des paramètres  $\xi_1,$

$\xi_2 \dots \xi_q$  :

$$F(x) = \xi_1 g_1(x) + \dots + \xi_q g_q(x)$$

Soit  $A = (g_i(x_j))$  où les  $g_i(x)$  sont des fonctions données et  $\xi$  les quantités inconnues.

On remarquera que la résolution :  $\min_{\xi} \|A\xi - y\|^2 = \bar{\Phi}$  revient à

résoudre le système :  $(A^T A) \xi - A^T y = 0$  où  $A^T A$  est carrée et symétrique (ce qui est intéressant). En effet, ce dernier système n'est autre que celui obtenu en considérant  $\bar{\Phi}$  et le système aux

dérivées partielles :  $\left\{ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \xi_j} = 0 \right\} \quad (j = 1 \dots z)$

car  $\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \xi_j} = 2 \left[ \sum_{i=1}^z \varphi_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial \xi_j} \right] = 0$

puisque  $\varphi_i = \sum_{j=1}^z a_{ij} \xi_j - y_i$  et  $\frac{\partial \varphi_i}{\partial \xi_j} = a_{ij}$

alors  $\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \xi_j} = 0$  s'écrit :

$$(A\xi - y)^T A \cdot j = 0$$

ou  $A \cdot j (A\xi - y) = 0$

ou  $A^T (A\xi - y) = 0$

C. Q. F. D.

Ce dernier système est appelé "système associé" au système donné ou encore système "aux moindres carrés" de  $A \underline{X} - Y = 0$

La solution de ce système "aux moindres carrés" résoud le problème de minimisation de  $\Phi$ .

Remarques :

1) Si la matrice  $A^T A$  est assez près d'être singulière, le procédé est dangereux. Aussi faudra-t-il porter son attention sur le conditionnement de cette matrice et la "modifier" dans la mesure du possible, si nécessaire.

2) Sur de tels systèmes à matrices symétriques on applique facilement les méthodes directes de résolution (GAUSS, JORDAN, orthogonalisation, CHOLESKY) et aussi les méthodes indirectes, méthodes itératives telles celle de la plus profonde descente, celle du gradient simple, celle du gradient conjugué ... etc ... parmi lesquelles nous ferons notre choix.

Nous avons souligné quelques aspects de méthodes envisageables. Nous exposerons, plus loin, le principe des deux méthodes principales programmées sur I.B.M. 7044, c'est-à-dire :

$\alpha$ ) Méthode itérative du gradient pur qui calcule directement les valeurs des paramètres à partir de paramètres approchés, donc en essayant de minimiser directement le carré de la distance euclidienne.

$\beta$ ) Méthode itérative aux moindres carrés qui calcule les accroissements, au premier ordre, des valeurs approchées des paramètres inconnus (selon ce que l'on a exposé en c).

Variante : modification des termes diagonaux de la matrice pour améliorer la convergence en cas de besoin.

Ces deux types de méthodes imposent, au préalable, un calcul approché des paramètres inconnus.

## CHAPITRE II

---

### METHODES DE RECHERCHE DES VALEURS APPROCHEES INITIALES DES PARAMETRES ET DES AIRES .

#### A - Recherche des paramètres :

Nous avons renoncé très rapidement au dégrossissage graphique du type exposé par Y.ARMAND (thèse 1963). Ce procédé est long, fastidieux et l'influence importante de l'opérateur humain sur l'orientation et la précision des résultats est variable selon l'individu.

Il ne faut pas cacher cependant que le chercheur a une vue globale d'un problème qui échappe évidemment à une machine digitale. Cette vue d'ensemble permet de traiter par analogie une famille de courbes avec une certaine logique. Par contre, on peut multiplier à la machine les tests de sécurité que l'on néglige habituellement à cause de leur longueur. On voudrait espérer, pour l'avenir, un complexe machine : digitale-analogique qui résoudrait au mieux ce problème.

Si des traitements supplémentaires au calculateur permettent d'avoir en fin de compte la précision désirée, on peut confier à la machine le prétraitement de recherche des paramètres approchés dans un sous-programme à exécution rapide, étudié pour des cas bien déterminés.

Notre approche machine des paramètres sera exposée pour le cas de bandes qui se chevauchent (fin du chapitre II page 45 bis) .

Dans cette méthode que nous appellerons " méthode des basculements " pour évoquer la recherche alternée des paramètres de chacune des bandes composantes, on fournit au calculateur les données en

transmissions , régulièrement espacées en fonction des nombres d'ondes .  
Cette méthode est comparable, en son principe, aux méthodes graphiques bien connues de décomposition en bandes symétriques, mais, en plus, on impose une symétrie répondant au type de fraction rationnelle utilisé

On calcule, à chaque étape, les paramètres pour en tirer les courbes correspondantes .

Le programme comprend le passage aux densités optiques calculées en logarithmes népériens (en machine L N ), la normalisation à une concentration unique ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre pour passer facilement aux  $\epsilon$  avec des cuves de 2 cm) la correction de dilatation en fonction de la température, l'introduction à volonté d'un déparasitage, le calcul des paramètres approchés, l'impression des résultats chiffrés désirés ainsi que les courbes des bandes et des ensembles avant et après calculs, ainsi que la courbe des différences entre valeurs calculées et valeurs expérimentales .

Ce sous-programme utilise les hypothèses et moyens de vérification suivants :

Les courbes expérimentales sont censées être symétriques et représentables avec une bonne approximation, par des sommes de fractions rationnelles que nous avons indiquées en début de Chapitre .

Ces hypothèses se sont révélées correctes (pour nos conditions opératoires) dans le cas des vibrations de valence du groupement OH libre des alcools acétyléniques utilisés comme le confirment la courbe des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales et la fonction  $\bar{\Phi}$  .

Si le nombre de bandes composantes est supérieur à quatre, il semble préférable d'utiliser une méthode aux moindres carrés classique

calculant directement les valeurs des paramètres, valeurs qu'il faudra vérifier et affiner par une méthode itérative.

Trois paramètres sont nécessaires et suffisants pour caractériser une bande unique représentable par la fraction rationnelle utilisée et que nous appellerons fonction de LORENTZ pour se conformer à la littérature.

Cependant ces mêmes paramètres sont insuffisants pour fixer le profil d'une bande symétrique puisqu'on peut tracer avec eux une courbe de GAUSS ou une courbe mixte (LORENTZ-GAUSS) dite de VOIGT.

Il est donc nécessaire d'inclure dans le programme la recherche du paramètre  $b$  à différents niveaux de chaque courbe. Ce paramètre, lié très simplement aux largeurs d'une courbe à différentes hauteurs dans le cas lorentzien pur, nous donne alors des indications supplémentaires :

- si tous les  $b$  calculés à différentes hauteurs sont identiques, on est dans le cas d'une lorentzienne pure.

- si les valeurs de  $b$  sont différentes, les causes peuvent en être multiples :

- a/ l'interpolation entre deux mesures expérimentales pour retrouver l'abscisse exacte correspondant à la fraction d'absorption utilisée peut être imparfaite. En ce cas, une valeur moyenne tirée des divers  $b$  peut être plus précise.

- b/ la courbe lorentzienne peut être perturbée localement. En ce cas, une valeur moyenne a des chances de diminuer l'erreur.

- c/ l'empiètement de deux bandes peut être conséquent et la recherche des  $b$  indiquera rapidement les zones de calcul défavorisées.

En résumé, on a toujours intérêt à choisir plusieurs sites de calculs pour obtenir rapidement une valeur de  $b$  plus précise.

## B - Calcul des aires :

Ce sous-programme peut se révéler suffisant si les courbes sont très voisines des courbes de Lorentz. Pour cette raison, il comprend, comme le programme qui le suit normalement, le calcul des aires.

D'abord les aires limitées au domaine des mesures expérimentales sont effectuées à titre indicatif, car l'aire de chaque pic ne comprend évidemment pas un domaine symétrique de part et d'autre du maximum, ce qui fait que les rapports d'aires obtenus ainsi n'ont pas de signification.

Sont calculées ensuite les aires intégrées de  $-\infty$  à  $+\infty$  qui, seules, ont une signification immédiate (nous les avons appelées, par commodité, "aires infinies" symbolisées : RINF.).

En dernier lieu, dans le cas où les courbes expérimentales s'écartent de la forme lorentzienne (les aires calculées précédemment coïncident mal avec les aires expérimentales) on effectue un calcul par tranches, semblable à celui préconisé par CABANA et SANDORFY (conf. chapitre précédent), mais appliqué ici à plusieurs pics imbriqués.

### C - Schéma de la "méthode des basculements"

---

Pour les étapes de la méthode des basculements, nous ne pouvons donner qu'une idée générale car chaque catégorie d'alcools (saturés ; insaturés  $\beta-\gamma$  ;  $\gamma-\delta$  ;  $\delta\varepsilon$ ) a du être traitée d'une façon particulière tenant compte de l'allure de chaque ensemble et du nombre de pics supposé.

D'une façon générale :

La première étape consiste à faire rechercher, par l'ordinateur, le maximum absolu des ordonnées de l'ensemble et à faire calculer les paramètres de ce "pic principal" à partir du côté le moins perturbé par les bandes voisines. Les paramètres s'obtiennent en partant du maximum et en recherchant les largeurs de ce pic à différentes hauteurs pour en tirer (par interpolation linéaire entre deux données consécutives) les divers  $b$  correspondant à des courbes de Lorentz idéales ( $\ln \frac{I_c}{I} = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2}$ ). On fait la moyenne des valeurs trouvées. Nous avons  $a$  en faisant  $a = b^2$ , ordonnée du maximum apparent. De la courbe totale, on enlève ce premier pic, on fait rechercher le maximum absolu de la courbe restante, puis on effectue la recherche des paramètres de ce deuxième pic par une voie adaptée à la position de ce pic; de même pour les autres pics.

Ce processus de "basculements" est repris le nombre de fois voulu pour obtenir une stabilisation suffisante des paramètres qui serviront ultérieurement dans une méthode aux moindres carrés.

Les programmes machines sont lourds car ils doivent explicitement inclure des barrières de sécurité adaptées au type d'alcool étudié. Ces normes de sécurité sont introduites inconsciemment, la plupart du temps, par un manipulateur qui effectue une décomposition graphique, mais avec une moins grande rigueur que celle que l'on doit nécessairement imposer à une machine privée d'initiative par définition.





## CHAPITRE III

---

### METHODES D'ANALYSE NUMERIQUE

Parfois le sous-programme que nous venons d'exposer peut être considéré comme satisfaisant. La plupart du temps il est nécessaire, en fait, de reprendre les paramètres obtenus dans ce premier temps et de les améliorer.

Pour cela, il faut se servir systématiquement de toutes les valeurs infrarouges obtenues et non pas de quelques-unes, même choisies judicieusement, comme dans la méthode précédente.

Ceci entraîne, comme corollaire, que l'on dispose de moyens automatiques et non pas manuels pour recueillir toutes les informations contenues dans un spectre.

Comme nous le verrons dans la partie consacrée aux simulations, il est toujours indispensable de doubler la première méthode par une deuxième de principe différent, car l'allure d'une convergence vers une solution donnée peut parfois être trompeuse.

Nous allons donc passer en revue les deux méthodes que nous avons utilisé comme suite logique à la "méthode des basculements".

#### A - Méthode du gradient :

Nous avons calculé d'abord des valeurs approchées des paramètres par la "méthode des basculements" :

$$a_1^{\circ}, b_1^{\circ}, \nu_1^{\circ}, a_2^{\circ}, b_2^{\circ}, \nu_2^{\circ} \dots \nu_z^{\circ}$$

Soit  $\alpha_0$  le point correspondant à ces coordonnées.

Comme nous voulons minimiser la somme des carrés des écarts nous considérons les composantes du gradient de  $\bar{\Phi}$  soit :

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a_r} = -2 \sum_{i=1}^{i=N} \left[ \sum_{j=1}^{j=z} \left( y_i - \frac{a_j}{(x_i - \nu_j)^2 + b_j^2} \right) \frac{1}{(x_i - \nu_r)^2 + b_r^2} \right]$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial b_r} = 4 \sum_{i=1}^{i=N} \left[ \sum_{j=1}^{j=z} \left( y_i - \frac{a_j}{(x_i - \nu_j)^2 + b_j^2} \right) \frac{a_r b_r}{[(x_i - \nu_r)^2 + b_r^2]^2} \right]$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \nu_r} = -4 \sum_{i=1}^{i=N} \left[ \sum_{j=1}^{j=z} \left( y_i - \frac{a_j}{(x_i - \nu_j)^2 + b_j^2} \right) \frac{a_r (x_i - \nu_r)}{[(x_i - \nu_r)^2 + b_r^2]^2} \right]$$

avec  $r = 1, 2$  et  $z = 2$  si deux bandes

et  $r = 1, 2, 3$ , et  $z = 3$  si 3 bandes

En  $\alpha_0$  nous calculons le gradient de  $\bar{\Phi}$  ( $\vec{\text{grad}} \bar{\Phi}_0$ ) :

$$\vec{\text{grad}} \bar{\Phi} \text{ (en } \alpha_0 \text{)} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial a_1} \\ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial b_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \nu_z} \end{array} \right.$$

Ce vecteur ainsi défini indique la direction croissante de  $\bar{\Phi}$  en  $\alpha_0$ .  
 Nous nous dirigerons donc dans la direction opposée (décroissante)  
 jusqu'au moment où nous atteindrons le minimum de  $\bar{\Phi}$  sur cette  
 droite des  $R^6$  (ou  $R^9$ ).

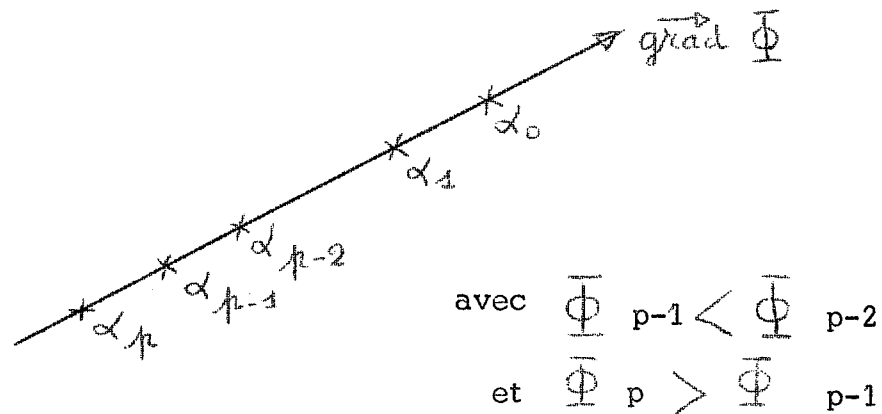
Le point de coordonnées nouvelles est :

$$\alpha_1 = \alpha_0 - \lambda \overrightarrow{\text{grad}} \bar{\Phi}$$

Nous avons choisi pour  $\lambda$  les valeurs 1 et 0,1

En  $\alpha_1$ , ainsi défini, nous calculons la fonction numérique  $\bar{\Phi}_1$ .

Si  $\bar{\Phi}_1 < \bar{\Phi}_0$  alors nous calculons à nouveau un point  $\alpha_2$  tel  
 que  $\alpha_2 = \alpha_1 - \lambda \overrightarrow{\text{grad}} \bar{\Phi}$  et si le  $\bar{\Phi}_2$  correspondant est encore  
 inférieur à  $\bar{\Phi}_1$ , nous poursuivons les calculs jusqu'au premier point  
 qui verra  $\bar{\Phi}$  croître et non plus décroître. Soit  $\alpha_p$  ce point :



Le minimum de  $\bar{\Phi}$  sur la direction  $-\overrightarrow{\text{grad}} \bar{\Phi}$  est situé entre  
 $\alpha_{p-1}$  et  $\alpha_p$ .

On poursuit alors par un processus classique de dichotomie  
 pour localiser "exactement" le point désiré. On arrête le procédé  
 lorsque l'intervalle entre deux points consécutifs est inférieur à une

valeur que l'on s'est fixée (nous avons choisi 0,0001).

( Expérimentalement, nos cas montrent une décroissance régulière de  $\bar{\Phi}$  au cours des calculs).

Ce point ne correspond pas, en général, à une valeur nulle du gradient de  $\bar{\Phi}$ , la direction du gradient de  $\bar{\Phi}$  en ce point-là nous permet de recommencer le calcul comme à partir de  $\alpha_0$  en allant dans la direction opposée à ce gradient, en se servant ensuite de la dichotomie...etc...

Pratiquement, avec dix directions de gradient, les possibilités de la méthode sont épuisées. La convergence est très lente, le  $\overrightarrow{\text{grad}} \bar{\Phi}$  reste important, on est donc encore loin du résultat escompté.

Diverses solutions sont envisageables pour rendre plus rapide la convergence.

Nous avons cependant préféré les méthodes de résolution aux moindres carrés.

#### B - Méthodes "aux moindres carrés":

Pour ce faire nous, avons considéré les quantités :

$$a_1 = a_1^{\circ} + \delta a_1^{\circ}$$

$$b_1 = b_1^{\circ} + \delta b_1^{\circ}$$

$$v_1 = v_1^{\circ} + \delta v_1^{\circ}$$

$$a_2 = a_2^{\circ} + \delta a_2^{\circ}$$

$$v_z = v_z^{\circ} + \delta v_z^{\circ}$$

$a_1^{\circ}, b_1^{\circ}, \nu_1^{\circ}, a_2^{\circ}, b_2^{\circ}, \nu_2^{\circ}, \dots, \nu_z^{\circ}$  étant toujours les valeurs approchées de  $a_1, b_1, \nu_1, a_2, b_2, \nu_2, \dots, \nu_z$

$\delta a_1^{\circ}, \delta b_1^{\circ}, \delta \nu_1^{\circ}, \delta a_2^{\circ}, \delta b_2^{\circ}, \delta \nu_2^{\circ}, \dots, \delta \nu_z^{\circ}$  sont les accroissements inconnus que l'on va calculer par résolution d'un système aux moindres carrés.

L'intérêt de cette voie est que l'on pourra faire, d'une part, un calcul itératif sur ces accroissements et que, d'autre part, si la méthode converge, on pourra observer les accroissements qui doivent devenir négligeables (ou nuls) quand on atteint la solution.

Il ne faut pas partir de valeurs arbitraires des paramètres car cette méthode est connue pour ne pas converger lorsque les valeurs estimées ne sont pas suffisamment proches de la solution, d'où la nécessité de la méthode préliminaire des basculements qui nous donne des paramètres dont la précision est vérifiée par l'utilisation de la fonction  $\Phi$  et de la courbe des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales.

Nous développons ici les idées avancées dans les généralités de cette partie.

Chacune des  $z$  bandes du complexe à analyser peut se représenter sous la forme indiquée ci-dessous pour la bande 1 :

$$\frac{a_1}{(x_i - \nu_1^{\circ})^2 + b_1^{\circ}} = f(a_1^{\circ} + \delta a_1^{\circ}; b_1^{\circ} + \delta b_1^{\circ}; \nu_1^{\circ} + \delta \nu_1^{\circ})$$

Nous développons en série de Taylor et seulement jusqu'au premier ordre pour linéariser le problème par rapport aux accroissements comme

nous l'avons indiqué, ce qui donne, par exemple, pour la bande 1 :

$$\frac{a_1}{(x_i - \nu_1^0)^2 + \ell_1^2} = \frac{a_1^0}{(x_i - \nu_1^0)^2 + (\ell_1^0)^2} \delta a_1^0 - 2 \frac{a_1^0 \ell_1^0}{[(x_i - \nu_1^0)^2 + (\ell_1^0)^2]^2} \delta \ell_1^0$$

$$+ \frac{a_1^0 (x_i - \nu_1^0)}{[(x_i - \nu_1^0)^2 + (\ell_1^0)^2]^2} \delta \nu_1^0$$

développement que l'on symbolise par  $D^{(1)}$

et de même pour les autres bandes composantes qui donnent les développements :  $D^{(2)}$ ,  $D^{(3)}$ , ...  $D^{(z)}$ .

L'expression de  $\Phi$  devient alors :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{i=N} \left[ y_i - D_i^{(1)} - D_i^{(2)} \dots \dots D_i^{(z)} \right]^2$$

avec le signe somme on a N fois (150 à 200) la différence élevée au carré entre valeurs expérimentales et somme des développements en série de Taylor (arrêtés au 1<sup>e</sup> ordre) de chaque bande composante.

Pour minimiser cette fonction par rapport aux accroissements linéaires et non par rapport aux paramètres toujours non linéaires, il faut d'abord développer les carrés avant de faire les dérivées partielles par rapport aux accroissements :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial (\delta a_1^0)} = 0 \\ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial (\delta \ell_1^0)} = 0 \\ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial (\delta \nu_1^0)} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial (\delta \nu_z^0)} = 0 \end{array} \right.$$

Le problème est alors celui de l'ajustement "aux moindres carrés" linéaire.

$$\text{Soit } A \xi \cong \ell$$

avec A : matrice de N lignes et 6 ou 9 colonnes (si 2 ou 3 bandes)  
(N, 6 ou 9)

$\xi$  : matrice colonne des accroissements inconnus  
(6,1)  
(ou 9,1)

$\ell$  : matrice colonne des termes constants  
(N,1)

On résoud ensuite le système linéaire :

$$\begin{pmatrix} A^T & A \end{pmatrix} \xi = A^T \ell$$

(6,6)  
(9,9)

$A^T$  = matrice transposée de A



La résolution de ce système carré est faite par la méthode de GAUSS, en utilisant dans la phase de triangularisation la règle du pivot maximum.

Les valeurs des accroissements ainsi obtenues permettent de recommencer le processus.

on fait donc :

$$\begin{aligned} a_1^1 &= a_1^0 + \delta a_1^0 \\ b_1^1 &= b_1^0 + \delta b_1^0 \\ &\vdots \\ v_z^1 &= v_z^0 + \delta v_z^0 \end{aligned}$$

et l'on considère les nouvelles valeurs :

$$\begin{aligned} a_1 &= a_1^1 + \delta a_1^1 \\ b_1 &= b_1^1 + \delta b_1^1 \\ &\vdots \\ v_z &= v_z^1 + \delta v_z^1 \end{aligned}$$

On doit observer, à partir d'un certain nombre  $(r + 1)$  de tours d'iteration, une stabilisation des valeurs des paramètres :

$$\begin{aligned} a_1^{r+1} &\# a_1^r \\ &\vdots \\ v_z^{r+1} &\# v_z^r \end{aligned}$$

Les valeurs des accroissements doivent être négligeables. Si  $\bar{\Phi}$  est suffisamment faible, on applique un test d'arrêt adapté au problème.

Il faut signaler ici que ce procédé est relativement coûteux. D'autre part, nous avons obtenu, parfois, des accroissements dont l'un était négatif et grand (en valeur absolue) au point que le paramètre corres-

dant devenait négatif. Cela conduisait donc à des résultats aberrants et ce fait signalé fréquemment impose que l'on limite de quelque façon la valeur absolue des accroissements à calculer.

Nous avons modifié les termes diagonaux de la matrice  $A^T A$  selon le procédé expérimental indiqué par LEVENBERG\* (24).

En effet, l'idée des moindres carrés peut être utilisée pour diminuer à la fois les accroissements et les résidus ( $\varphi_i$ ).

On peut minimiser à la fois la somme des carrés des résidus et la somme des carrés des accroissements (c'est une idée générale de "lissage") :

$$\overline{\Phi}(a_1, b_1, v_1, a_2, b_2, v_2, \dots, v_z) = \omega \overline{\Phi}(a_1, b_1, v_1, a_2, \dots, v_2, \dots, v_z) + a(\delta a_1)^2 + b(\delta b_1)^2 + c(\delta v_1)^2 + \dots + c(\delta v_z)^2$$

$\omega$  = quantité positive exprimant l'importance relative des résidus et des accroissements.

$a, b, c$  = facteurs positifs de pondération exprimant l'amortissement relatif plus ou moins important des différents accroissements. Nous avons choisi pour simplifier  $a = b = c = p$

- Si ce facteur  $p$  est choisi grand, chaque étape itérative sera petite et les oscillations fortement amorties. Ce sera nécessaire si le degré de non linéarité du système à étudier est important.

Si  $p$  est petit, l'étape sera plus importante et mieux adaptée au cas de fonctions quasi-linéaires.

Pour nos cas, le facteur  $p = 1$  s'est révélé satisfaisant.

- Pour le facteur  $\omega$  nous avons utilisé la valeur approchée indiquée par LEVENBERG qui, dans le cas de deux pics, s'exprime ainsi :

$$\omega \approx \frac{0,5 \sum_{i=1}^{i=N} \left( y_i - \frac{a_1^0}{(x_i - \nu_1^0)^2 + (\beta_1^0)^2} - \frac{a_2^0}{(x_i - \nu_2^0)^2 + (\beta_2^0)^2} \right)^2}{\left\{ \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial \varphi_i}{\partial a_1} \varphi_i \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \beta_1} \varphi_i \right\}^2 + \dots + \left\{ \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \nu_2} \varphi_i \right\}^2}$$

Sans exposer plus avant les calculs de LEVENBERG, indiquons que pour  $p = 1$  le système obtenu est identique au système initial  $A^T A \xi = A^T l$  mais avec addition du terme positif constant  $\frac{1}{\omega}$  aux coefficients de la diagonale principale de  $A^T A$ .

D'après la formule de  $\omega$  on voit qu'au fil des iterations ce facteur  $1/\omega$  décroît et que la matrice modifiée se rapproche de la matrice initiale ; ce facteur nous a permis, avant de disparaître, d'atténuer des oscillations indésirables.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur GASTINEL du Centre de Mathématiques Appliquées à St-Martin-d'Hères, et ses collaborateurs, qui nous ont été d'un grand secours pour les développements mathématiques et la programmation en Algol .

TROISIEME PARTIE

---

CALCUL DE L'INFLUENCE DE CERTAINES ERREURS

SUR L'ENERGIE D'INTERACTION PAR SIMULATION DE CAS

PARTICULIERS



## CHAPITRE I

---

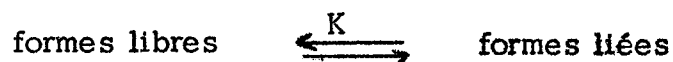
### GENERALITES SUR LE CALCUL D'ENERGIES D'INTERACTIONS FAIBLES

#### A - Loi de VAN'T HOFF :

Les variations du rapport des intensités intégrées des bandes en fonction de la température permettent d'évaluer l'énergie d'interaction OH-électrons  $\pi$  intramoléculaire dans tous les cas où l'on peut déterminer le rapport des intensités des formes liées et libres, c'est-à-dire dans tous les cas où les bandes  $\nu$  (OH) des isomères de rotation liés et libres sont suffisamment " séparées " (épaulement).

Malgré la difficulté supplémentaire due au grand nombre possible d'isomères de rotation (25) dans les produits acycliques, les alcools aliphatiques insaturés ont été traité notamment par Y.ARMAND et P.ARNAUD (26) pour des séries d'alcools éthyléniques et, partiellement, par OKI et IWAMURA en ce qui concerne les interactions dans les alcools éthyléniques primaires (27) et en ce qui concerne les interactions et les énergies pour certains alcools éthyléniques tertiaires (28). P.Von SCHLEYER, D.S.TRIFAN, R.BACSKAI ont traité qualitativement (29) des alcools primaires éthyléniques, acétyléniques et cyclopropylés.

Certains auteurs ont utilisé la loi de VAN'T HOFF appliquée à l'équilibre suivant, variable avec la température :



On peut ainsi calculer la différence d'énergie ( $\Delta H$ ) entre celles-ci :

$$\text{Ln } K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (1)$$

avec  $K = \frac{C_i}{C_l} = \frac{A_i/a_i}{A_l/a_l} = a \frac{A_i}{A_l}$  (2) pour une température donnée .

$A(i)$  = intensité intégrée des bandes liées (i) ;

$A(l)$  = intensité intégrée des bandes libres (l) ;

$a(i)$  et  $a(l)$  représentent l'intensité pour une mole renfermant respectivement un groupe lié (i) et un groupe libre (l) à une température donnée.

De (1) et (2) on tire :

$$\text{Ln} \left( \frac{A_i}{A_l} \right) = - \frac{\Delta H}{RT} + \left( \frac{\Delta S}{R} - \text{Ln } a \right) \quad (3) .$$

On admet que : a)  $\left( \frac{\Delta S}{R} - \text{Ln } a \right)$  est constant dans notre intervalle de température de 80°C (le solvant "inerte" choisi, le tetrachlorure de carbone, limite cet intervalle par son P.F. = -22,8°C et son P.E. = + 76,8°C).

b)  $\Delta S$  est sensiblement constant ;

c)  $\text{Ln } a$  est constant ou du moins qu'il varie peu.

Cela revient à admettre que chaque isomère de rotation libre a un  $a(l)$  égal à celui des autres formes libres, de même pour les isomères de rotation liés.

Dans ce cas, la détermination de la pente de la droite :

$\text{Ln} \left( \frac{A_i}{A_l} \right) = f \left( \frac{1}{T} \right)$  (4) permet de calculer l'énergie d'interaction ( $-\Delta H$ ). Cette pente est égale à  $\frac{-\Delta H}{R}$  avec  $R = 1,9869 \text{ cal. degré}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ .

On ne peut calculer  $\Delta S$  puisque l'on ne connaît pas  $\ln a$ .

Les chercheurs ayant traité de l'interaction OH-électrons  $\pi$  intramoléculaire s'accordent pour parler d'énergies de l'ordre de la kilocalorie.

Après avoir mis en évidence la précision requise dans le calcul d'une enthalpie de 1.000 calories, nous examinerons dans un deuxième chapitre quelques types de perturbations susceptibles de fausser une telle détermination.

### B - Précision requise.

Si nous utilisons les valeurs extrêmes de température suivantes :

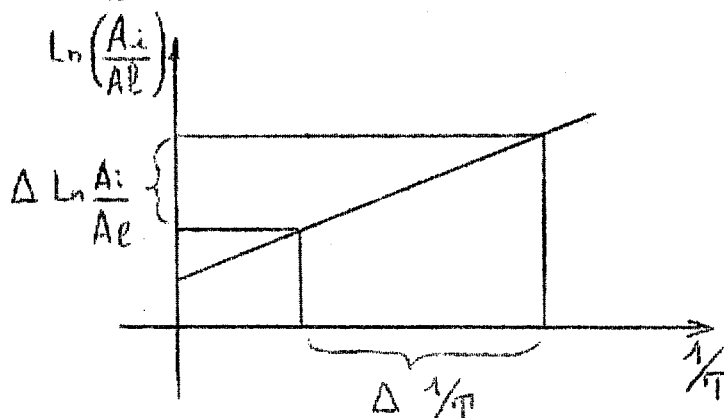
( T = degrés Kelvin )

$$\left. \begin{array}{l} - 15^{\circ}\text{C} : I/T_1 = 3,875 \cdot 10^{-3} \\ + 65^{\circ}\text{C} : I/T_2 = 2,958 \cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \Delta 1/T = 0,917 \cdot 10^{-3}$$

on a d'après (3) :

$$-\frac{\Delta H_e}{R} = 1.000/1,9869 = \frac{\Delta(\ln A_i/A_e)}{\Delta(1/T)}$$

on obtient :  $\Delta \ln (A_i/A_e) \neq 0,460$



La connaissance de  $\Delta \ln (A_i/A_e)$  permet, si l'on se fixe le



$\ln (A_i/A_\ell)$  pour une extrémité de l'échelle de température explorée, de connaître le logarithme du rapport des aires pour l'autre extrémité de l'échelle, exemple :

température la plus haute					température la plus basse
$(A_i/A_\ell)_2$	$\ln\left(\frac{A_i}{A_\ell}\right)_2$	+	$\Delta \ln \frac{A_i}{A_\ell}$	=	$\ln\left(\frac{A_i}{A_\ell}\right)_1$
					$(A_i/A_\ell)_1$
0,2	-1,60944	+	0,460	=	-1,1494
1,0	0,00000	+	"	=	0,4600
1,1	0,09531	+	"	=	0,5553
1,5	0,40547	+	"	=	0,8654
2,0	0,69315	+	"	=	1,1531
5,0	1,60944	+	"	=	2,0694
					0,317
					1,585
					1,743
					2,377
					3,170
					7,925

On passe immédiatement du rapport d'aires à haute température à celui à basse température en multipliant le premier par 1,585.

Avec nos hypothèses ( $-\Delta H = 1.000$  calories/mole,  $t_2^{\circ} = +65^{\circ}$ ,  $t_1^{\circ} = -15^{\circ}$ ) les valeurs extrêmes des rapports d'aires sont dans un rapport 3/2.

Si le  $\Delta (1/T)$  est à peu près le même en passant d'une mesure à la suivante on a, dans le cas optimal, à notre avis, de 5 mesures ( $-15^{\circ}$ ,  $+1,5^{\circ}$ ,  $+20^{\circ}$ ,  $+40^{\circ}$ ,  $+65^{\circ}$ ) une variation du logarithme du rapport d'aires sensiblement égal à 0,115. Ceci signifie que, d'une mesure à l'autre, le rapport des aires est multiplié par 1,12 ou 1/1,12. Cette variation du rapport voisine de 10 % est du même ordre que celle introduite par certaines erreurs accidentelles. De telles erreurs feraient que le rapport obtenu à une température donnée pourrait être attribué à la mesure effectuée à une autre température.

N.B. - signalons que le fait de prendre des intervalles constants de température amène à accorder une confiance moins grande aux mesures à haute température puisque l'échelle en  $1/T$  rapproche, évidemment, ces dernières.

On aura donc intérêt à utiliser les mesures à basse température malgré les difficultés techniques supplémentaires. Si l'intervalle de température retenu est encore plus restreint, par exemple de  $+20^{\circ}$  à  $+65^{\circ}$ , on ne peut guère utiliser logiquement plus de trois mesures car le  $\Delta \text{Ln}(A_i/A_1)$  encore plus petit demanderait une très grande précision pour pouvoir se servir d'un nombre de mesures plus élevé.



## CHAPITRE II

S I M U L A T I O N SA Cas synthétique adopté :

Ces variations de rapport d'aires étant très faibles, il nous a semblé nécessaire d'étudier l'importance de divers facteurs d'erreurs accidentelles ou systématiques.

Pour ce faire, nous avons étudié un cas synthétique proche d'un cas réel. Le cas simulé est voisin de celui des bandes  $\nu$  (OH) libres de l'hexyne-5 ol-I dilué à  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre dans le tétrachlorure de carbone car nous en avons tiré les paramètres lorentziens nécessaires. Ce cas peut représenter non seulement la forme générale des bandes des alcools primaires aliphatiques saturés, mais aussi celle des alcools insaturés correspondants dont l'insaturation est éloignée du groupement hydroxyle au-delà de la position  $\delta$  puisqu'alors nous retrouvons l'aspect des bandes non perturbées des alcools saturés. (cf. spectres pages suivantes).

Nous obtenons les paramètres de courbe de Lorentz nécessaires en utilisant la méthode automatique des basculements indiquée en IIème partie.

Les calculs ont été menés avec l'ordinateur I.B.M. 7044 en utilisant 161 données de transmission régulièrement espacées de  $3.700 \text{ cm}^{-1}$  à  $3.540 \text{ cm}^{-1}$  et codées de 1 à 161.



0.000000

0.000000

HEXYNE-5 OL-1

0.000000

0.000000

BUTANOL-1

Les paramètres des deux pics, dont l'un se présente sous forme d'épaulement de l'autre, sont :

$$\begin{array}{ll} \text{pic 1} & \nu (\text{max 1}) = 3637 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{NU (I) = 63}) \\ & D (\text{max 1}) = 1,160661 \quad (\text{MAX I}) \end{array}$$

$$\left( \frac{\Delta \nu_{1/2}}{2} \right)_1 = b_1 = 7,592180 \quad (\text{B. (I) })$$

$$a_1 = D (\text{max 1}) \cdot b_1^2 = 66,901900 \quad (\text{A. (I) })$$

$$\begin{array}{ll} \text{pic 2} & \nu (\text{max 2}) = 3623 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{NU. (2) = 77}) \\ & D (\text{max 2}) = 0,752280 \quad (\text{MAX 2}) \end{array}$$

$$b_2 = 10,368125 \quad (\text{B. (2) })$$

$$a_2 = D (\text{max 2}) \cdot b_2^2 = 80,868675 \quad (\text{A. (2) })$$

Aires intégrées par l'ordinateur dans le domaine de  $161 \text{ cm}^{-1}$  :

$$RI = 25,928699 \quad R2 = 22,488002$$

Aires intégrées de  $-\infty$  à  $+\infty$  :

$$RINF I = 27,683748 \quad RINF 2 = 24,503385$$

$$RI/R2 = 1,153001 \quad \frac{RINF I}{RINF 2} = 1,129792$$

Remarque :

Signalons une fois pour toutes, au vu des deux derniers rapports, que, pour deux ou plusieurs pics empiétant les uns sur les autres, on ne peut considérer utilement que le rapport des aires faisant appel, pour chaque pic, à un domaine à la fois symétrique par rapport au maximum et comparable, en grandeur, à celui des autres pics.

Comme les maximums réels se déplacent avec la température, il faudrait dans chaque expérience, déterminer le domaine d'intégration

de façon que l'aire négligée représente un pourcentage fixe de l'aire totale de chaque pic.

Le plus raisonnable, dans l'hypothèse de courbes répondant à l'équation de LORENTZ, est de considérer les aires intégrées par le calcul de  $-\infty$  à  $+\infty$  (nous les appellerons désormais, par commodité, aires "infinies" = RINF).

B - Simulations d'une imprecision constante sur la ligne de base, en transmission.

On veut dire, par là, une imprécision représentant un pourcentage constant de l'échelle totale des transmissions tout le long d'un spectre.

Une erreur de ce genre peut provenir soit de l'appareillage lui-même de par sa précision et sa reproductibilité, soit du relevé des mesures nécessaires pour passer aux densités optiques, soit de l'influence anormale des blocs de régulation thermique disposés dans les faisceaux échantillon et référence, soit encore simplement d'un mauvais réajustement de la ligne de base et de la ligne de zéro pour chaque température d'essai.

Les opérations de simulation effectuées grâce au calculateur sont les suivantes :

Données de départ :

$$y_i = \frac{a_1}{(x_i - \nu_1)^2 + b_1^2} + \frac{a_2}{(x_i - \nu_2)^2 + b_2^2} = \ln \left( \frac{I_a}{I} \right)_i$$

passage aux transmissions ( en % ) :

$$100 \left( \frac{I}{I_0} \right)_i = z_i = \frac{100}{e^{y_i}} ;$$



altération des transmissions par une quantité constante ( $\xi$ ) :

$$Z_i \rightarrow Z_i + \xi \begin{cases} \xi = 0,0 \\ \xi = \pm 0,5 \\ \xi = \pm 1,0 \\ \xi = \pm 1,5 \end{cases}$$

enfin passage aux densités optiques :

$$y_i = \text{Ln} \frac{100}{Z_i + \xi}$$

et tracé automatique par la machine des courbes correspondantes suivi par la décomposition et le calcul des valeurs qui nous intéressent.

Nous nous sommes limités à une perturbation relativement faible car une altération importante écarte par trop la courbe de l'allure lorentzienne imposée ; en ce cas, les méthodes mathématiques de décomposition prenant pour hypothèse de travail une équation de ce type, ne pourraient conduire qu'à des impasses.

Pour tester la valeur de la méthode de décomposition employée, on vérifie d'abord qu'en l'absence de toute altération on retrouve parfaitement les paramètres de départ, ce qui est le cas : la somme des carrés des écarts ( $\Phi$ ) entre les densités optiques calculées et celles données au départ est de  $0,22 \cdot 10^{-10}$ , donc l'écart moyen est sensiblement égal à  $3,47 \cdot 10^{-7}$ .

Avec une perturbation correspondant à  $\xi = \pm 1,5$ ,  $\Phi$  est sensiblement égal à  $0,013$  ; en ce cas l'écart est de  $0,009$  unité de densité optique, résultat encore tout à fait valable.

a) Effets sur l'aire totale des deux pics.

Nous avons étudié les effets sur l'aire totale "infinie" et l'aire totale partielle.

Le graphique I (page suivante) montre le rapport

$$\frac{\text{R totale perturbée} - \text{R totale non perturbée}}{\text{R totale non perturbée}}$$

exprimé en %, d'une part pour l'aire totale intégrée de  $+\infty$  à  $-\infty$  (symbolisée : RINF TOTALE), d'autre part pour l'aire totale intégrée dans un domaine limité de fréquences (symbolisée : R TOTALE).  
L'abscisse est linéaire en  $(I_0 - I_0') \cdot 10^2$

$I_0$  = transmissions non perturbées (0 à 1)

$I_0'$  = transmissions perturbées par  $\pm 0,015$  au maximum

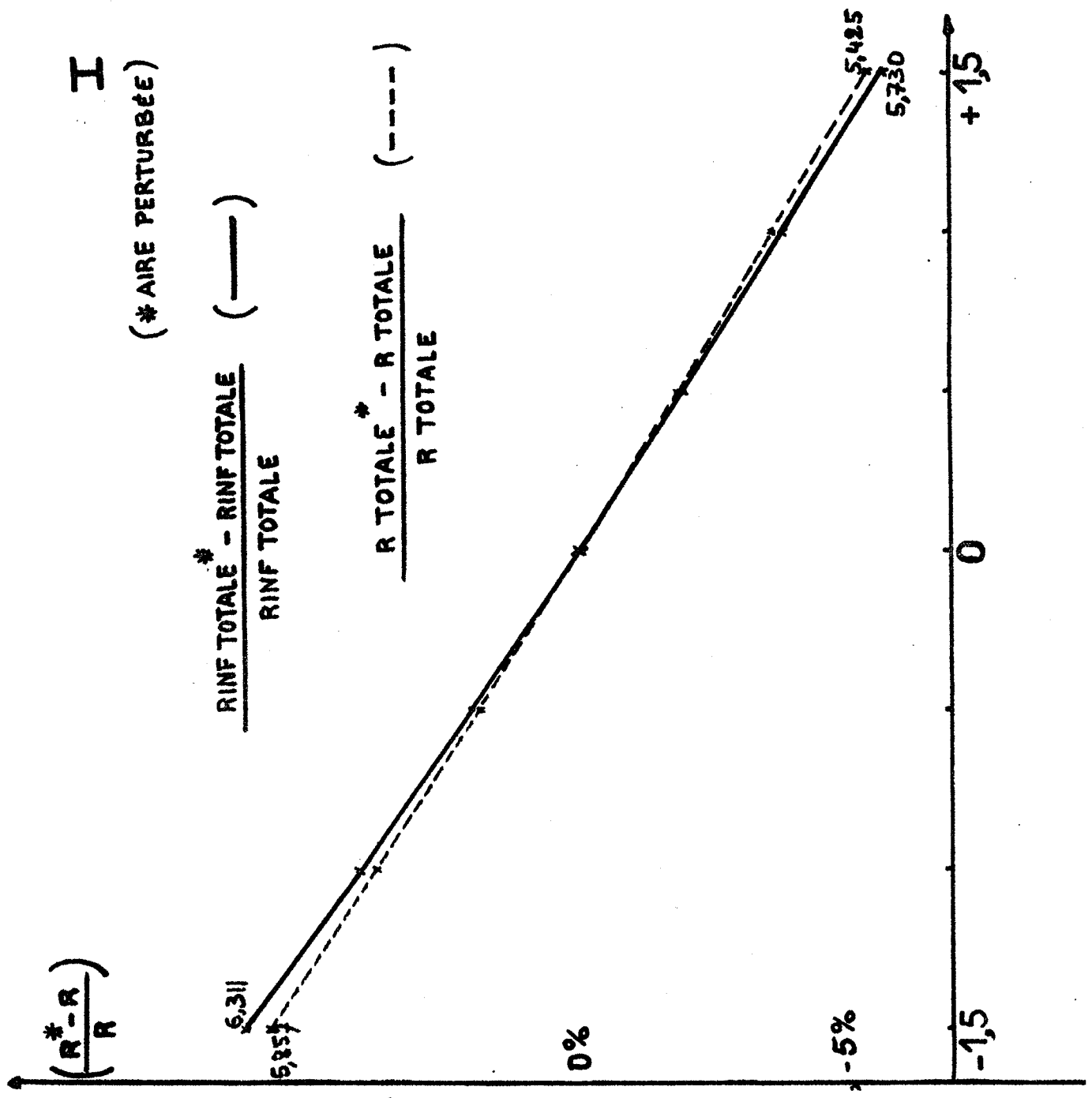
Nous voyons, avec ces perturbations représentant une quantité faible par rapport à l'échelle totale des transmissions, que :

- 1) le rapport est modifié d'une façon encore quasi-linéaire ;
- 2) l'influence de la perturbation est déjà un peu plus grande pour les RINF TOTALES, mais encore comparable à celle des R. TOTALES ;
- 3) si la perturbation correspond à  $\pm 1,5$  % sur la ligne de base, le rapport représenté en ordonnée variera de sensiblement  $\pm 6$  %.

On peut aussi tirer des renseignements des rapports suivants :

I

(\* AIRE PERTURBÉE)



$$\frac{RINF\ TOTALE^* - RINF\ TOTALE}{RINF\ TOTALE} \quad (---)$$

$$\frac{R\ TOTALE^* - R\ TOTALE}{R\ TOTALE} \quad (----)$$

RINF TOTALE PERTURBEE - R. TOTALE perturbée

R TOTALE non perturbée

8,733	8,386	8,073	7,787	7,521	7,272	7,036
-1,5	-1,0	-0,5	0	+0,5	+1,0	+1,5

$(I_0 - I'_0) \cdot 100$

Ce rapport exprime l'influence variable des ailes perturbées.

- Le rapport du graphique II (page suivante) sert à la correction classique introduite par RAMSAY pour la contribution des ailes. Il permettra, dans notre cas particulier, de retrouver RINF.TOTALE non perturbée (Lorentzienne pure) à partir de données limitées en nombre et en précision. Cela se fait en incluant, artificiellement, le défaut de la ligne de base dans le calcul de la correction pour les ailes :

$$\text{RINF TOTALE (Lorentz)} = \text{R.TOTALE (perturbée)} \left( \frac{100 + Y}{100} \right)$$

On a, au centre du graphique, la valeur  $Y = 7,787\%$  qui représente la correction d'ailes dans notre cas où l'intégration, pour chaque pic, a été effectuée dans un intervalle de plus de  $63 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre de chaque maximum.

Nous voyons immédiatement qu'une erreur de  $1,5\%$  de l'échelle totale des transmissions (découlant par exemple du repérage difficile de la ligne de base) demande, pour retrouver la surface intégrée totale ( $-\infty$  à  $+\infty$ ) à partir de l'aire intégrée limitée, l'adjonction pour l'abscisse  $+1,5$ , d'un supplément de  $13,2\%$  et, pour l'abscisse  $-1,5$ , un supplément de  $1,93\%$ .

# II

$$\left( \frac{R_{INF} - R^*}{R} \right) \cdot 10^2$$

$$\frac{R_{INF\ TOTAL} - R_{TOTAL}^*}{R_{TOTAL}}$$

(\* AIRE PERTURBÉE )

15

10

5

13,213

7,787

4,930

-1,5

-1

-0,5

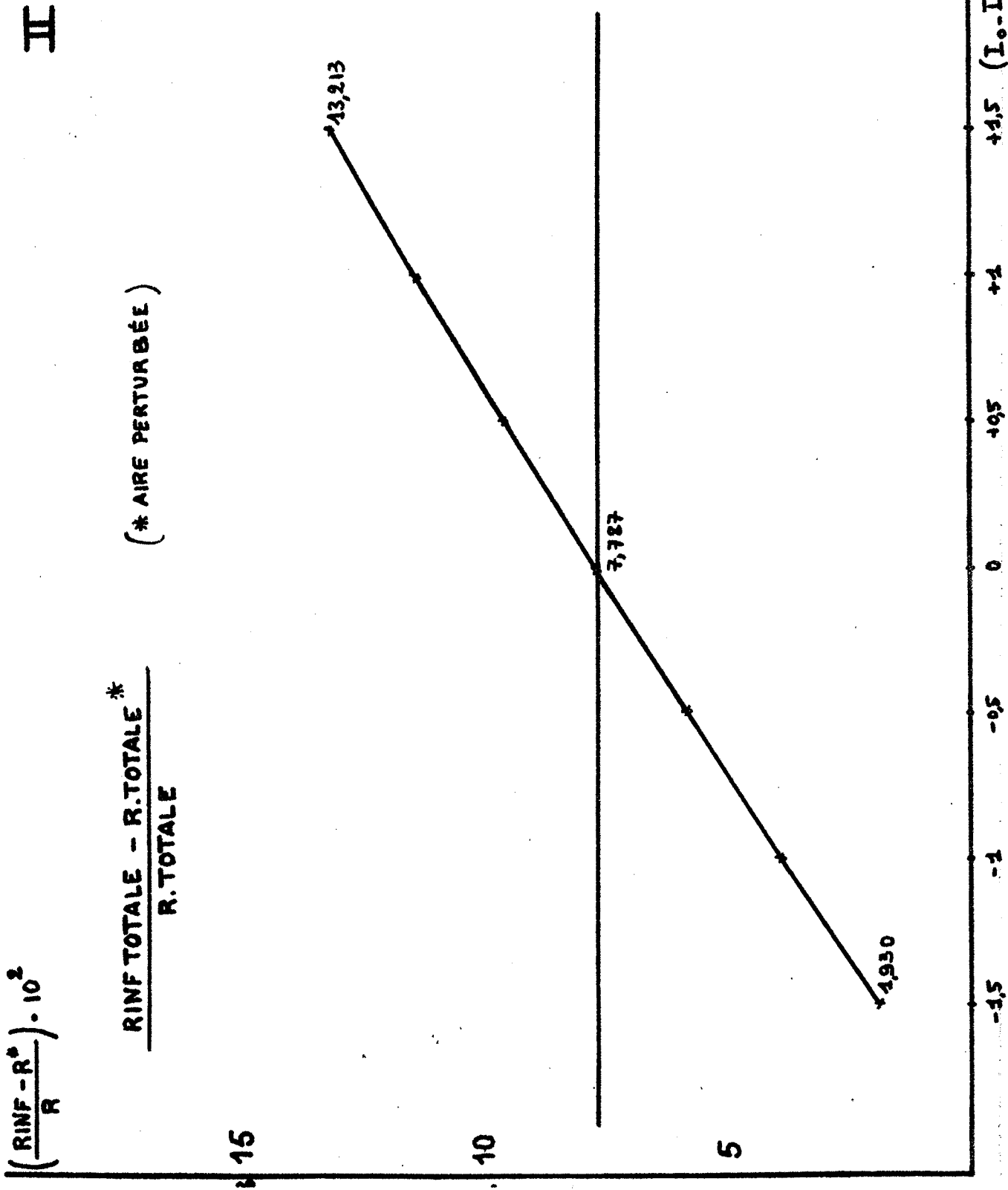
0

+0,5

+1

+1,5

(I<sub>0</sub> - I<sub>0'</sub>) · 10<sup>2</sup>



Donc, si l'on fait la correction normale (+ 7,787 %) dans un cas (- 1,5) on ajoute en excès et, dans l'autre cas (+ 1,5), on néglige une surface correspondant sensiblement à 5,5 % de l'aire intégrée limitée. La perturbation restante est de l'ordre de grandeur de la correction d'ailes.

b) Effets de cette perturbation sur les rapports d'aires de deux pics.

Nous allons retracer, à présent, notre étude concernant l'influence du type de perturbation précédent sur les rapports  $A_i/A_l$  dont les logarithmes népériens permettent le calcul des différences d'enthalpie entre les formes liées et libres.

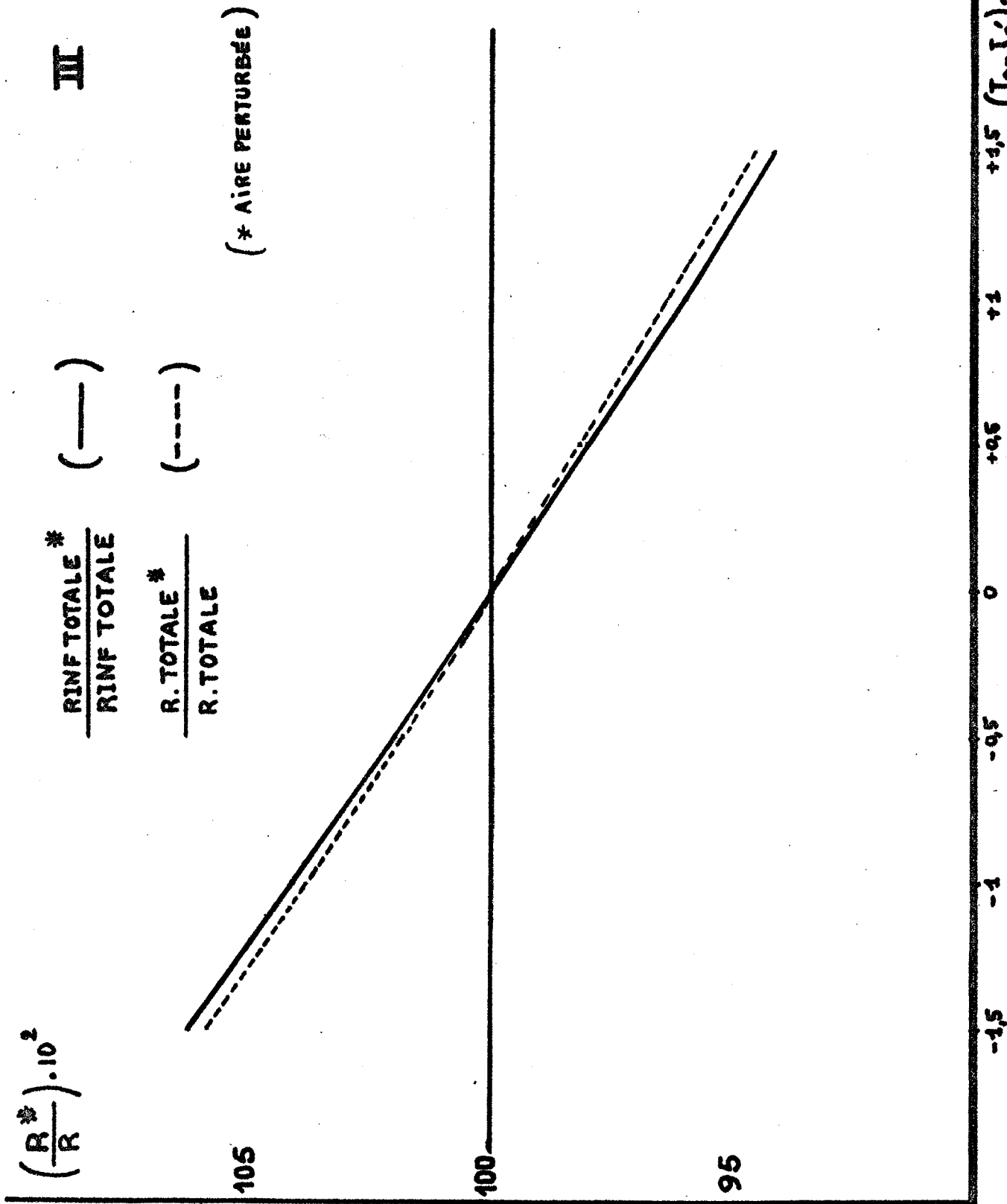
On voit sur le graphique IV (à comparer au graphique III) (pages suivantes) que les rapports d'aires des pics sont plus affectés par le parasitage constant en transmission, que la surface totale. La raison en est que les aires de chaque pic sont modifiées d'une façon différente car leurs paramètres, inégaux, subissent une altération différente qui les éloigne plus ou moins vite d'un profil de Lorentz.

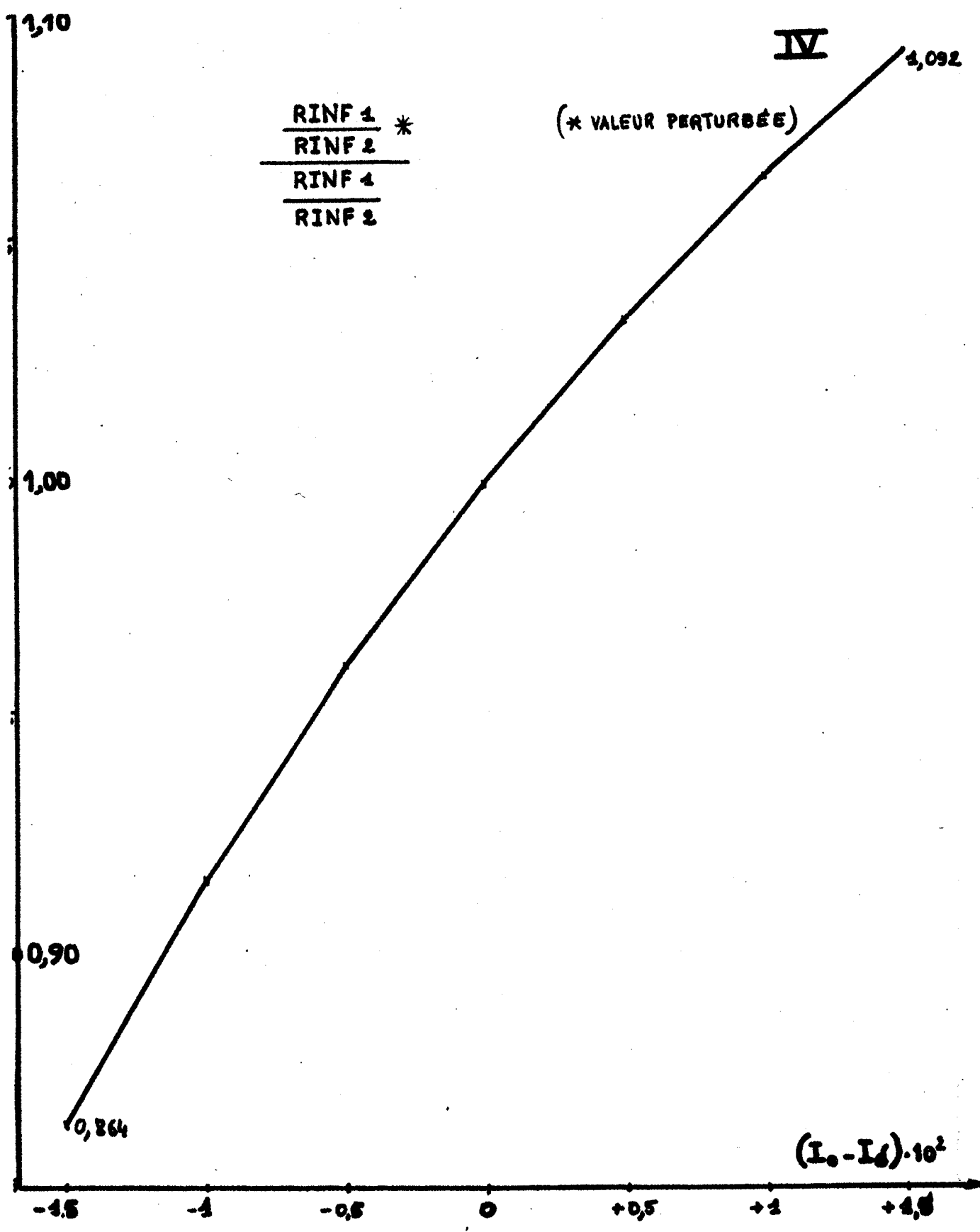
Sur notre cas, où le rapport est encore proche de 1, puisque égal à 1,12979, on constate (graphique V) (page suivante) que :

$\alpha$ ) quand on ajoute une quantité positive aux transmissions (ce qui revient à simuler que le produit absorbe moins) le pic mineur (2) est relativement plus affecté que le pic majeur (1) (partie droite du graphique).

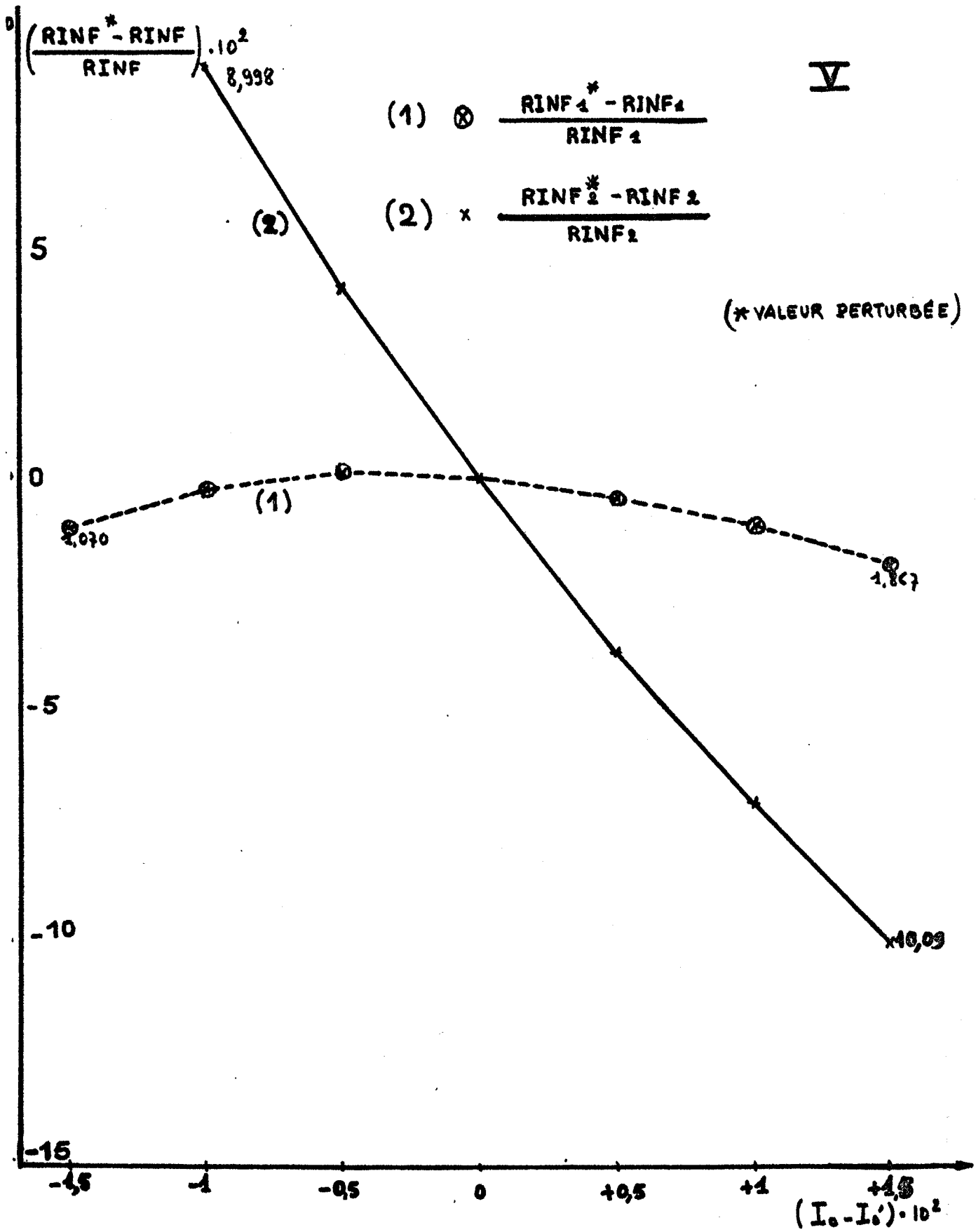
$\beta$ ) quand on ajoute une quantité négative aux transmissions (ce qui revient à simuler que le produit absorbe plus) le pic mineur est encore plus affecté que le pic majeur (partie gauche du graphique).

On voit de plus, dans ce cas, que le pic majeur présente une déviation négative inattendue à priori. Cela s'explique aisément car le









pic majeur, plus intense, est aussi moins large (rappelons que  $b_1 = 7,592$  et  $b_2 = 10,368$ ). Or, il est évident que l'adjonction d'une "tranche" de surface constante en transmission (donc variable en densité optique) accroît d'autant plus un pic que celui-ci est moins intense et plus large.

Ainsi, le pic mineur de notre cas s'éloigne beaucoup plus de sa forme primitive que le pic majeur.

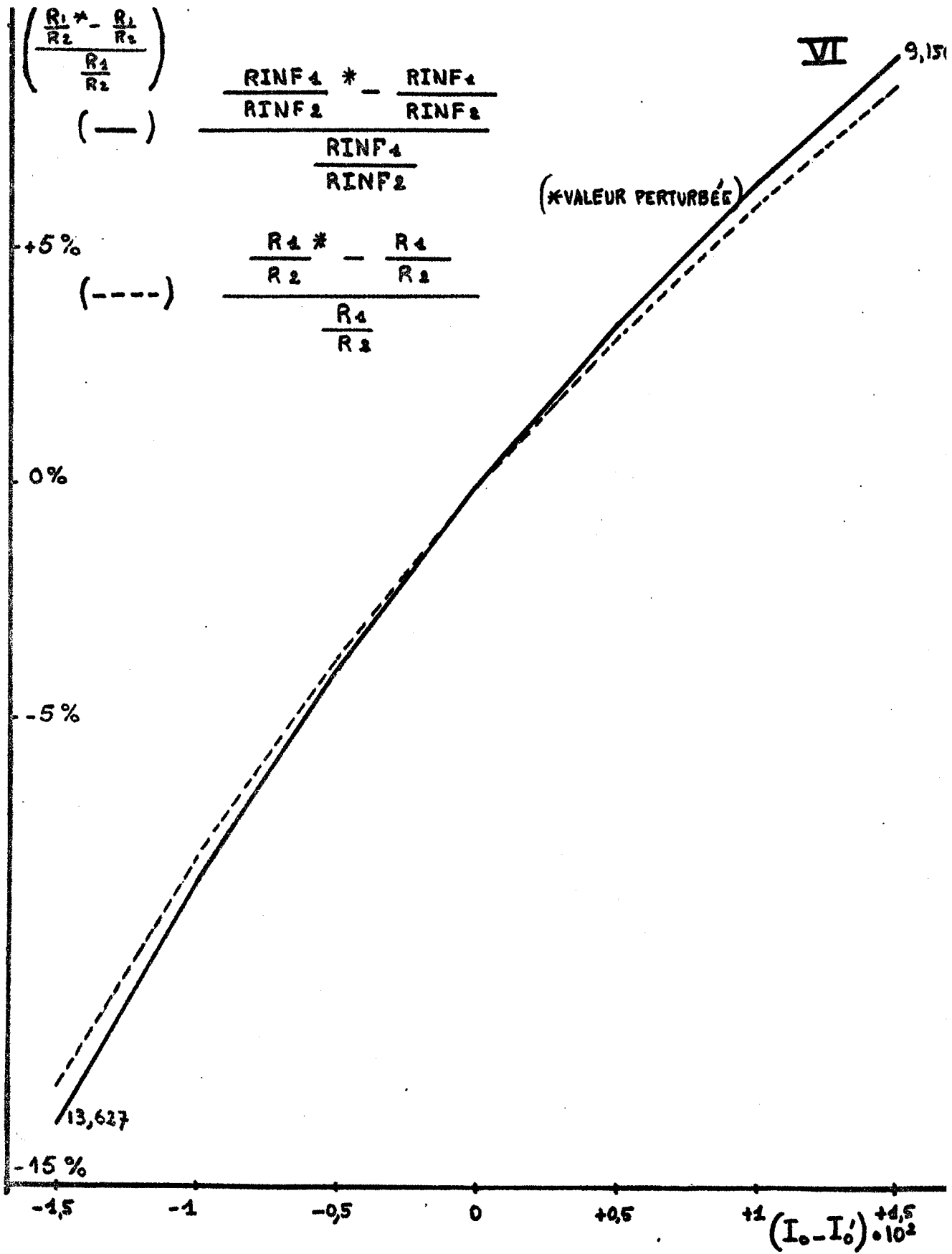
Une méthode de décomposition basée sur l'hypothèse de LORENTZ trouvera des paramètres satisfaisant au type d'équation imposé tout en respectant, au mieux, les données faussées de la courbe totale.

Cela peut se faire au détriment d'un pic dont la surface peut ainsi descendre en-dessous de la normale ; c'est ce qui se passe effectivement dans notre cas pour le pic majeur (courbe 1, partie gauche du graphique V).

Nous pouvons pressentir que, pour des rapports d'aires assez différents de l'unité, ou pour des pics de largeurs différentes, l'incertitude sur la ligne de base en transmission peut provoquer des modifications catastrophiques (au point d'inverser le signe des valeurs d'enthalpies faibles).

Le graphique VI (page suivante) met en évidence l'erreur (en %) sur les rapports d'aires amenée par cette perturbation. Une erreur totale de 3 % en transmission provoque une variation relative de 23 % du rapport des aires des composantes que nous avons choisis.

Il ne faut pas oublier que la même erreur totale de 3 % n'amène qu'une variation relative de l'aire totale de 12 % .



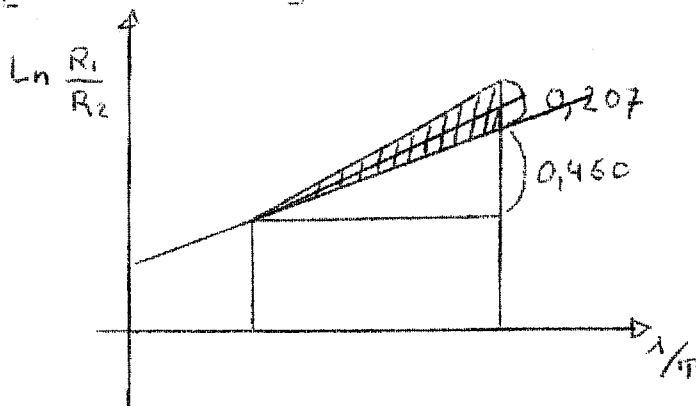
Pour conclure, disons que cette influence sera capitale lors du calcul des différences d'énergie des isomères de rotation dès que les paramètres des courbes sont différents. Ceci se produit nécessairement dans les études en fonction des températures.

Les quelques exemples schématiques suivants montrent que ce type de perturbation intervient de deux façons sur les rapports d'aires des pics : d'abord simplement par son influence relative différente sur l'aire de chaque pic (un pic mineur peut être doublé par exemple, alors qu'un pic majeur peut n'être augmenté que d'une fraction faible de sa valeur première), ensuite par le fait déjà indiqué que la forme lorentzienne devient très peu adaptée à la forme d'un ou plusieurs pics. Ces deux cas sont indissociables dans la réalité.

#### Exemples :

1°) Reprenons le cas où  $R_1/R_2 \neq 1,129$ . Si l'on fait passer, arbitrairement il est vrai, l'incertitude sur la ligne de base de 0 à son maximum (3 %) lorsque la température passe de +65° à -15°C (le choix inverse est tout aussi démonstratif) la variation relative supplémentaire de 23 %, signalée plus haut, du rapport  $R_1/R_2$  fera que l'on n'aura plus  $\ln R_1/R_2 = X$  mais

$$\ln \left[ \frac{R_1}{R_2} \left( \frac{100+23}{100} \right) \right] = \ln \frac{R_1}{R_2} + \ln \frac{123}{100} = X + 0,207$$



Bilan : -  $\Delta H$  supposé : 1.000 cal/mole

erreur progressive allant jusqu'à 3 % de l'échelle de transmission  
 erreur sur l'énergie : 45 %  $(1.450 \text{ cal/mole})$ .

N.B. : Pour une erreur totale de 1 % ( au lieu de 3 % ) on aurait encore 15 % d'erreur sur l'énergie ( 1,152 cal/mole au lieu de 1.000 cal/mole ).

Sur le graphique VII (page suivante) est indiqué, à titre de comparaison, l'écart (0,115) entre les  $\ln R_1/R_2$  pour deux températures séparées de 20°C.

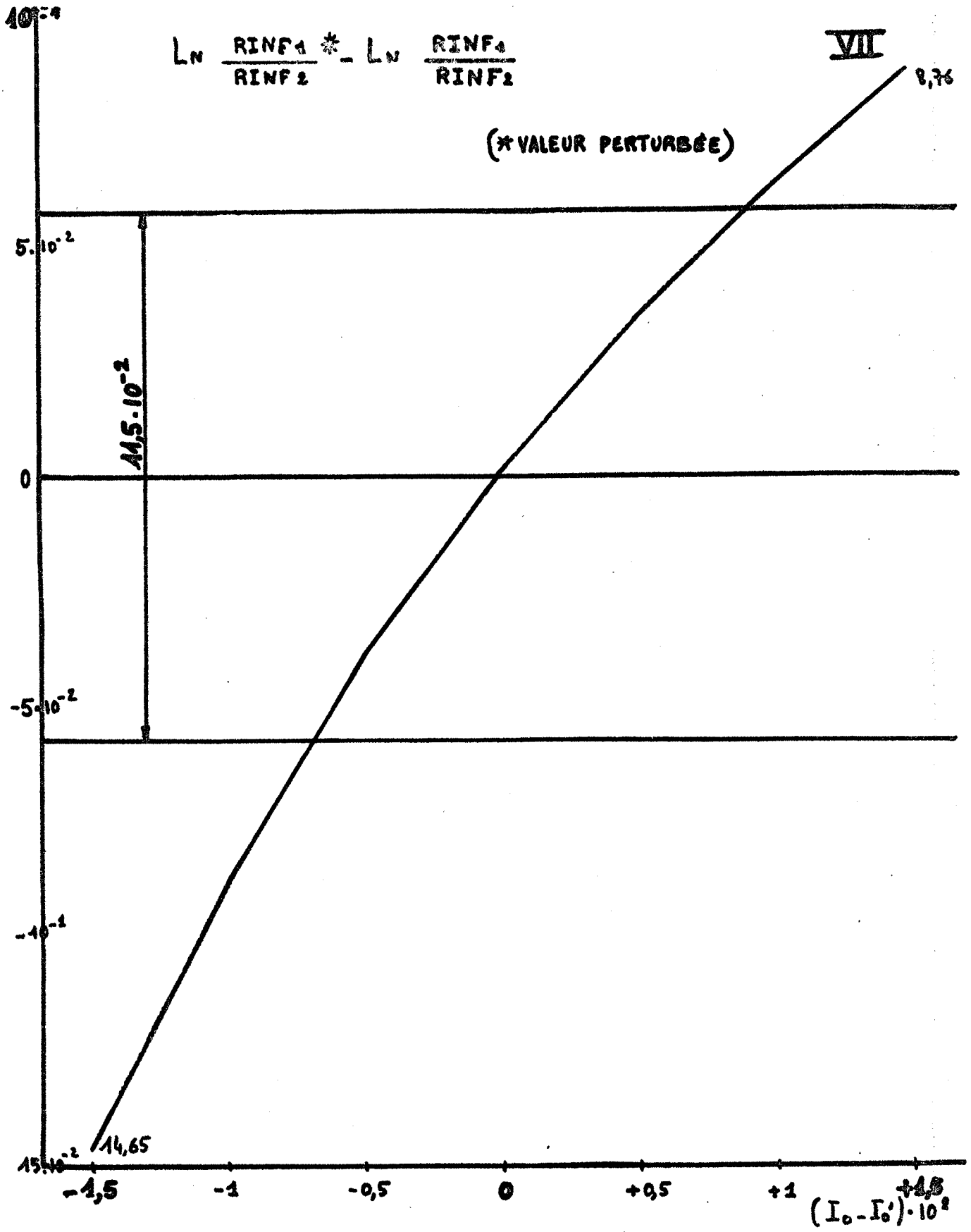
Il est évident qu'avec une précision d'appareillage déjà bonne de  $\pm 1$  % de toute l'échelle des transmissions, un spectre unique, à une température fixée, nous donnera en fait un relevé pouvant se situer n'importe où dans un intervalle de température de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Si les différences d'énergies sont plus faibles, la précision de l'appareillage doit être encore supérieure, chose difficile à obtenir dans la pratique.

2°) Envisageons maintenant, indépendamment du système de décomposition en bandes qui peut aussi modifier, comme nous l'avons vu, le rapport des aires ( lorsqu'on impose aux pics un profil déterminé ex: fonction de Lorentz ), le cas simple où le rapport des deux aires est bien différent de l'unité. Ce pourrait être le cas des alcools  $\gamma$   $\delta$  acétyléniques où le pic mineur à basse fréquence ne représente, en surface, qu'à peu près le 1/5 des pics à haute fréquence de la bande  $\nu$  (OH).

Hypothèses de départ :

$$\text{à } +65^\circ\text{C} : \frac{R_{\text{haute}}}{R_{\text{basse}}} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{10}{50} = 0,2$$

$$\text{à } -15^\circ\text{C} : \frac{R_1}{R_2} = \frac{10+x}{50-x} = 0,317 \neq \frac{14,442}{45,552}$$



11,5.10<sup>-2</sup>

10<sup>-4</sup>

5.10<sup>-2</sup>

0

-5.10<sup>-2</sup>

-10<sup>-1</sup>

-15.10<sup>-2</sup>

-1,5

-1

-0,5

0

+0,5

+1

+1,5

11,65

8,76

Nous voulons savoir quelle erreur sur la ligne de base ( positive vers les hautes températures, puis négative vers les basses températures , le cas inverse est aussi démonstratif) conduirait à trouver

$$- \Delta H = 0$$

Il suffit évidemment que :

$$\frac{10 + x'}{50 + x'} = \frac{14,44191 - x'}{45,55809 - x'}$$

$$x' = 3,7475$$

Cette tranche (  $2 x'$  ) enlevée ou ajoutée, représente, pour un domaine d'intégration donné, une certaine "épaisseur" (  $y$  ) en densité optique ( exprimée en Ln ).

Si l'intervalle de fréquence est celui que nous avons utilisé (  $160 \text{ cm}^{-1}$  ) nous avons :

$$y \neq \frac{2 \cdot 3,7475}{160} \neq 0,04$$

Si les rapports  $R1/R2$  restent les mêmes (  $0,200$  et  $0,317$  ) mais recouvrent des surfaces de pics deux fois plus faibles  $= R1/R2 = \frac{5}{25}$  la tranche (  $2 x'$  ) enlevée ou ajoutée, sera aussi deux fois plus faible et représentera alors un intervalle de densité optique de  $\neq 0,02$  ( relativement facile à obtenir accidentellement ).

Donc, si les pics sont d'intensité intégrée faible et si les rapports d'aires sont bien différents de l'unité, l'erreur tolérable sur la ligne de base doit être très faible. Il faut donc choisir la dilution de l'alcool ni trop forte ( liaison intermoléculaire résiduelle ) ni trop faible ( erreur sur la ligne de base ).

Le même raisonnement peut être appliqué au cas où l'énergie à trouver étant de 1.000 cal/mole on ne trouverait effectivement que 500 cal/mole.

Il suffit pour cela que l'écart extrême des  $\ln (0,460)$  soit ramené à  $(0,230)$ . Cela peut se faire accidentellement, par exemple si  $\ln R_1/R_2$  à haute température au lieu d'être  $-1,60944$  (correspondant à  $R_1/R_2 = 0,20$ ) devient  $-1,4944$  ( $R_1/R_2 = 0,2244$ ) et si  $\ln R_1/R_2$  à basse température devient  $-1,2644$  ( $R_1/R_2 = 0,2825$ ) au lieu de  $-1,14940$ .

Ceci suppose que la surface totale des pics soit augmentée vers les hautes températures

$$\frac{10 + x}{50 + x} = 0,2244 \quad \text{donc } x = 1,5463$$

ceci correspond à  $y \neq \frac{2 \cdot 1,5463}{160} \neq 0,019$  unité de densité optique

De même vers la plus basse température on trouvera très simplement :

$$y \neq \frac{2 \cdot 2,1905}{160} \neq 0,027 \text{ unité de densité optique.}$$

Dans le cas où la surface totale du produit étudié est deux fois plus faible (cas fréquent si la dilution des alcools est trop poussée) une imprécision de  $\pm 1\%$  de l'échelle des transmittances peut ainsi fausser de 50 % l'énergie calculée.

Notons bien, pour terminer, que dans ce 2°) nous n'avons pas tenu compte de l'imprécision supplémentaire sur les rapports d'aires provenant d'une méthode de décomposition qui, parfaite dans son développement, voudra retrouver au mieux la forme imposée des pics.

Pour obtenir une précision suffisante du 100 % de l'échelle des transmissions il faudrait :

- disposer d'un appareil très précis. Il faudrait, en fait, le construire pratiquement pour les besoins envisagés. Son échelle des



ordonnées devrait être linéaire en transmission, ou bien il faudrait disposer de tests très précis pour vérifier la linéarité en densité optique (30).

- disposer d'un convertisseur analogique-digital (31) branché directement sur un amplificateur ultra-linéaire connecté à la sortie du détecteur unique (suppression des erreurs mécaniques et manuelles de l'enregistrement et du relevé sur papier, suppression du calibrage de deux détecteurs, suppression du principe de zéro optique ce qui permet de passer de 1 % à 0,2 % de précision en transmission.

Il s'agit, en fait, d'obtenir deux appareils à simple faisceau, couplés, à partir d'un appareil à double faisceau.

- multiplier les essais pour un même spectre pour améliorer la reproductibilité imparfaite et réduire du même coup le bruit de fond inévitable grâce à un traitement adéquat.
- prendre quasi simultanément une mesure de ligne de base et une mesure d'absorption du produit (et, si possible, une mesure de référence) et une mesure du 0 % en transmission par un dispositif à créer dont le principe est déjà inclus dans un article de J.U. WHITE et H.D.LISTON (32) qui cite les essais de H.GERSHINOWITZ et E.B.WILSON Jr. (33).

C - Simulations d'une imprécision constante sur la ligne de base, en densité optique .

Nous avons effectué ce travail pour montrer que les phénomènes constatés sont comparables à ceux que nous venons de traiter. Cependant, ici, on ajoute (ou on enlève) une tranche constante aux courbes utilisées pour le calcul des différences d'énergie alors que précédemment il s'agissait d'une tranche variable en densité optique. Maintenant, il faut supprimer l'imprécision sur les densités optiques mêmes, alors qu'il fallait précédemment la supprimer avant passage aux densités optiques.

Une bande  $\nu$  (OH), en densité optique, ne rejoint pas, généralement, la ligne de base supposée dans un domaine accessible à l'expérience. Sur les ailes des bandes, même considérées comme bien isolées, on a toujours une influence "résiduelle" d'origine variée : harmoniques, combinaisons de bandes, etc...

Cette influence est indiscernable de l'imprécision propre d'un appareil à double ou simple faisceau.

A ce propos, T.D.FLYNN, R.L.WERNER et B.M.GRAHAM (34) ont suggéré de "tracer une tangente aux ailes" car, apparemment (mais avec des résultats insuffisamment probants, à notre avis) seule l'aire ainsi traitée serait proportionnelle à la concentration. Ce procédé, pour nos alcools, imposerait la suppression d'une tranche sensiblement égale à 0,05 unité de densité optique, avec une précision de  $\pm 0,015$ , car les ailes dans un domaine de mesure de 200  $\text{cm}^{-1}$  pour deux pics (à paramètres différents) distants de 15  $\text{cm}^{-1}$  ne reviennent pas au même niveau (il faut compter aussi sur une légère dérive de l'appareil pendant des enregistrements très longs).

Deux hypothèses sont à envisager :

α) Si le procédé de ces auteurs est contestable pour nos alcools, cela reviendrait à fausser complètement la courbe vraie.

La recherche des paramètres lorentziens nécessiterait le retour à la courbe initiale non perturbée. On peut, il est vrai, introduire dans une méthode mathématique de traitement du problème les conditions supplémentaires de cette recherche comme l'ont fait D. PAPOUŠEK et J. PLÍVA (35).

Mais la rentabilité du traitement machine est alors à discuter de très près car le temps de calcul est multiplié dans des proportions importantes.

Si, par ailleurs, on recherche les paramètres lorentziens sur une courbe non "restaurée" cela peut conduire à des résultats absurdes comparables à ceux que nous avons établis nous-mêmes par simulation.

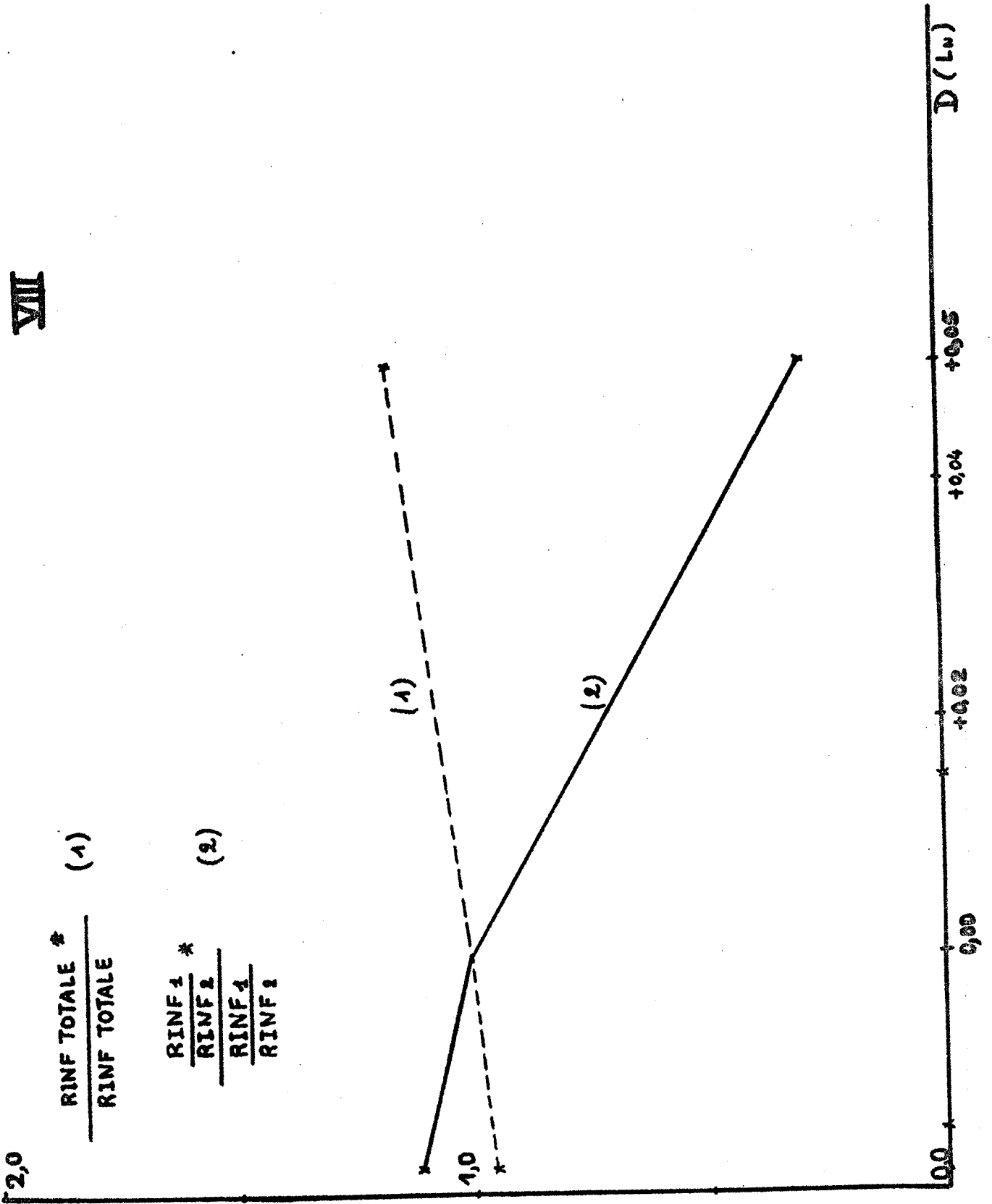
Identiquement, en ajoutant une tranche de 0,05 unité de densité optique à une courbe lorentzienne (processus inverse mais comparable), on observe des résultats de même nature.

β) Si, par contre, ce procédé est justifiable, il restera l'influence de l'imprécision estimée à  $\pm 0,015$  unité de densité optique, que nous avons aussi chiffrée en soustrayant à la courbe une tranche de cet ordre de grandeur.

Les résultats sont de même nature que ceux examinés jusqu'à présent mais amplifiés car les corrections sont plus importantes.

Pour des accroissements relatifs globaux de l'aire totale de -4 % et de +17 % les accroissements relatifs correspondants du rapport des aires sont de +11 % et de -70 % ( graphique VIII ) (page suivante), et cela pour les rapports d'aires établis ainsi : pic majeur plus étroit sur pic mineur plus large.

# VII



Cela provient encore, comme nous l'avons dit plus haut, du comportement différent des deux pics.

Le dernier chiffre ( - 70 %) nous place en dehors de l'intervalle de mesure pour des températures comprises entre + 65° et - 15°C.

Il faut donc savoir, dans le cas d'un alcool de ce type, si la tranche de base lui appartient et si sa bande d'absorption, modifiée ou non, répond à une équation de Lorentz.

Il est évident qu'il manque plusieurs inconnues au problème. Pour éclaircir la question on peut, en gardant l'hypothèse de pics Lorentziens, essayer de retrouver les pics élémentaires de Lorentz d'une part, sur la courbe "brute", d'autre part, sur la courbe "tronquée".

Si l'un ou l'autre cas se révèle favorable, c'est-à-dire s'il conduit à une approximation fine, indiquée par la fonction  $\Phi$  et la courbe des écarts en chaque point, l'hypothèse de Lorentz ( perturbation statistique des molécules voisines en milieu condensé) doit être conservée au moins comme base de départ.

L'imprécision voisine de  $\pm 0,015$  unité de densité optique fait encore apparaître une variation du  $\text{Ln} \frac{\text{RINF } 1}{\text{RINF } 2}$  telle que cette valeur n'est pas immédiatement exploitable.

On voit avec :

	D + 0,000	D - 0,018
$\text{Ln} \frac{\text{RINF } 1}{\text{RINF } 2}$	0,122075	0,225812

que la différence (0,1037) est voisine de celle que l'on relève (0,115) pour un écart de température de sensiblement 20°.

Pour résumer les deux types précédents de simulations, il faut conclure qu'il est nécessaire d'apporter les plus grands soins dans la détermination de la ligne de base, que de nombreux petits défauts systematiques et statistiques s'ajoutent et qu'ils ne doivent jamais être estimés qualitativement.

Il est souhaitable de disposer d'un moyen d'enregistrement digital permettant d'une part, d'effectuer sur chaque spectre un nombre de mesures 10 à 20 fois plus élevé que celui permis par un relevé graphique, d'autre part, d'exécuter ce même spectre à la même température un certain nombre de fois pour réduire, en particulier, par un traitement adéquat le bruit statistique et le défaut de reproductibilité.

N.B.- Une analyse infrarouge pour un alcool à une certaine température doit comporter de nombreux spectres, en particulier une série pour la ligne de base et une série pour l'absorption de l'échantillon, à moins que l'on puisse exécuter presque simultanément un spectre d'absorption avec les spectres correspondants de la ligne de base et de la ligne de zéro.

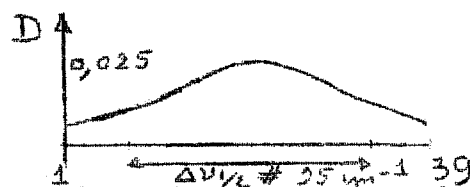
D - Simulations d'une imprécision variable sur la ligne de base .

Nous traiterons successivement trois cas schématiques :

- $\alpha$  ) Parasite mineur unique et d'allure symétrique .
- $\beta$  ) Parasite mineur à deux composants et d'allure dissymétrique .
- $\gamma$  ) Parasite ne modifiant que deux points situés au maximum d'un pic .

$\alpha$  ) Parasite mineur d'allure symétrique

Nous avons introduit artificiellement une perturbation ayant la forme de la bande de l'eau à  $3618 - 3619 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas où sa densité optique maximale ( les densités optiques sont indiquées en Logarithme népérien , sauf indication contrainte ) est de 0,025 représentant une concentration en eau de  $5 \cdot 10^{-4}$  mole/litre de tétrachlorure de carbone pour une cuve de 2 cm .



Cette intensité peut représenter l'absorption d'un constituant mineur de l'alcool ou bien d'une bande harmonique d'un groupement de la molécule ou de tout autre pic de surface faible vis-à-vis de celle du vibrateur OH .

Cette bande symétrique représente sensiblement 3 % de la surface totale due à l'absorption de la bande  $\nu$  (OH) d'un alcool primaire saturé aliphatique à la concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  mole/litre dans le tétrachlorure de carbone et pour la même épaisseur de cuve .

Cette faible bande a été placée successivement dans onze zones différentes de part et d'autre du maximum apparent de la bande  $\nu$  ( OH ) à deux composantes qui nous a servie pour les simulations précédentes et nous avons étudié à la fois l'influence de la position du pic parasite et l'influence du type de décomposition adopté .

Ont été envisagés les deux types de décomposition suivants (indiqués en deuxième partie) :

a) "basculements" avec hypothèse de Lorentz sur courbes de départ de Lorentz et ceci à deux degrés de raffinement :

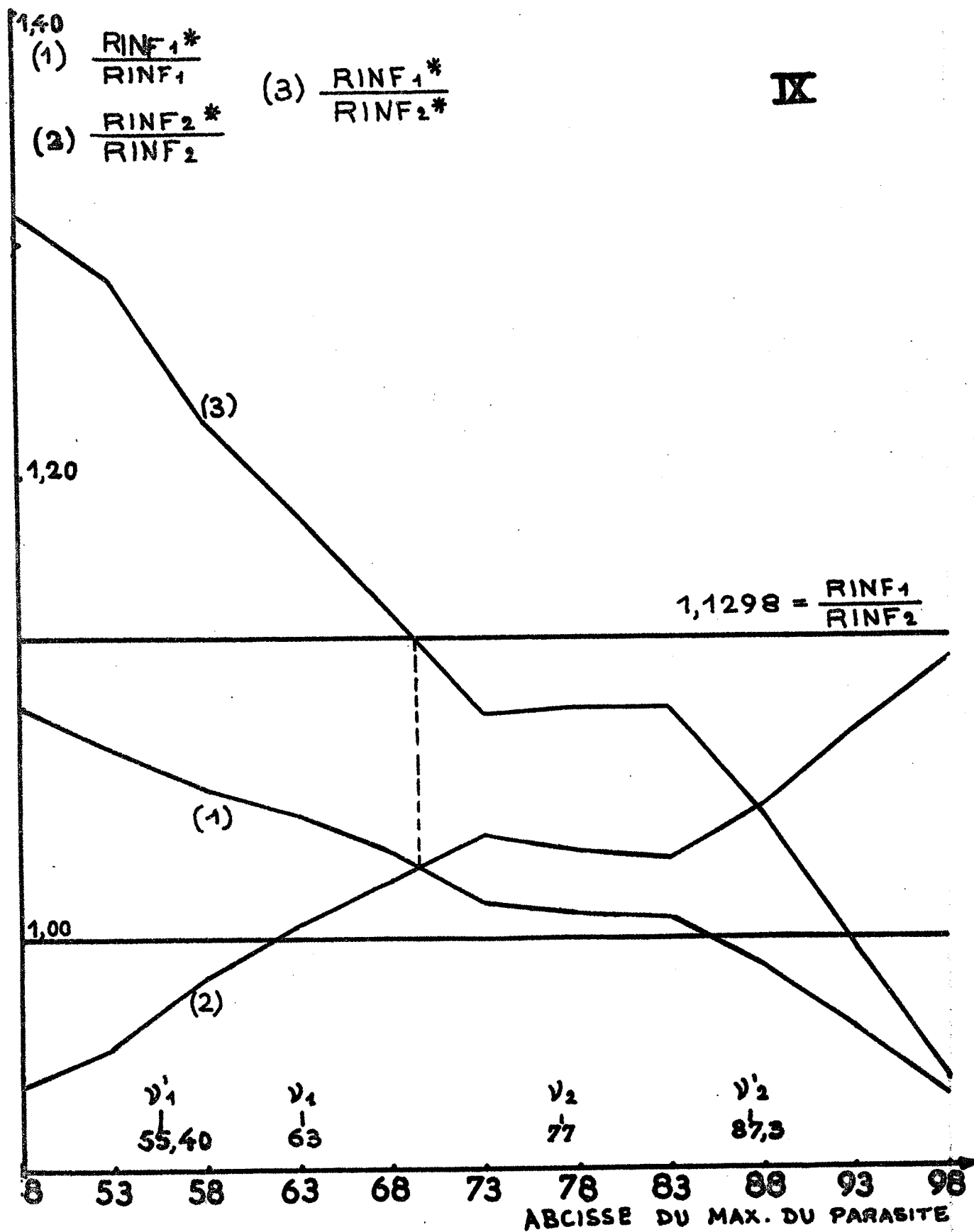
- 1) pic majeur tiré de la courbe enveloppe -  
pic secondaire tiré de la courbe initiale moins le pic majeur, pic majeur tiré de la courbe initiale moins le pic mineur. Ceci correspond à 3 étapes simples d'une décomposition graphique manuelle.
- 2) opérations identiques complétées par la répétition prolongée (neuf fois) du processus inclus dans les étapes deux et trois du processus précédent.

b) Méthode aux moindres carrés modifiée exposée au chapitre précédent permettant ici de retrouver des bandes très proches des Lorentziennes, du fait d'une perturbation assez faible en intensité et étendue.

Nous pouvons faire les observations suivantes, explicitées par des graphiques :

1°) graphique IX (page suivante) : L'influence de la perturbation sur l'aire du pic majeur ( cf. courbe 1) obtenue par la méthode (b) de même que les courbes 2 et 3 ) d'abord positive lorsque celle-ci est dans sa zone de fréquences, est logiquement négative lorsque le parasite est au niveau du pic secondaire car ce pic secondaire est alors surestimé pour retrouver une forme Lorentzienne tenant compte de la perturbation





et le pic principal est diminué d'autant. Le raisonnement est symétrique pour le pic secondaire (courbe 2). On observe une intersection logique des courbes (1) et (2) lorsque le parasite se trouve entre les maximums des pics principal et secondaire ( $\nu_1 = 63$  ;  $\nu_2 = 77$ ), son action se fait alors sentir à peu près également sur les deux pics.

N.B. -  $\nu'_1 = 55,40$  et  $\nu'_2 = 87,3$  sont les abscisses qui correspondent à la mi-absorption des pics 1 et 2.

La courbe (3) traduit les variations du rapport des aires perturbées en fonction de la position du maximum du parasite.

L'écart entre ce rapport et le rapport normal des deux aires (ligne horizontale supérieure) est variable selon la position de ce parasite : il n'est pas comparable d'avoir un parasite entre deux pics ou sur l'un ou l'autre pic en prédominance.

Cette vérité élémentaire est compliquée, comme nous l'avons démontré plus haut, par l'interpénétration des deux pics.

Alors, si le parasite représentant 3 % de la surface des deux pics est attribué soit à l'un, soit à l'autre pic, le rapport des deux aires (1,12980) devient (sans considération de la perturbation de la forme de Lorentz) soit 1,19467 soit 1,06044, en fait on arrive à obtenir dans l'expérience 1,31142 et 0,93843.

Notre perturbation sur des pics distincts amène une variation des rapports d'aires de + 5,74 % et de - 6,09 % alors que cette même perturbation sur les pics imbriqués amène une variation de + 16,07 % et de - 16,94 %.

Il est évident, une fois de plus, qu'un tel fait peut fausser grandement le calcul des enthalpies si un parasite de ce genre, accidentel au systématique, se présente dans les spectres.

2°) Graphique X (page suivante) :

Ces courbes mettent en évidence d'une façon très nette à la fois l'influence variable du parasite selon sa position et l'importance capitale du type de décomposition utilisé.

La courbe (3) obtenue par une méthode fine aux moindres carrés met en valeur l'influence importante du parasite lorsqu'il est situé sur les pentes de la courbe totale. Il peut alors amener une variation du logarithme du rapport équivalente à celle provoquée par une variation de la température de mesure, de sensiblement 20°C.

Il se trouve qu'alors ce parasite est difficile à éliminer car, ou bien il n'apparaît pas sur les courbes ou, s'il apparaît, il fait penser à une simple dissymétrie de bande rencontrée dans bien des cas et que l'on attribue souvent à la nature intrinsèque du vibreur.

Si ce parasite se déplace en fonction de la température d'une façon analogue aux bandes du produit à analyser et si sa surface évolue dans le même sens que la portion de surface qu'il modifie, alors son influence sur le calcul de l'énergie d'interaction est quasi nulle. Mais, s'il en est autrement, son influence est difficile à quantifier et amène une imprécision que l'on ne peut pas chiffrer correctement.

Sur le graphique X, courbe (2) nous voyons aussi la technique des basculements poussée à sa limite, donner des résultats encore imparfaits car les variations de l'abscisse des maximums des pics étaient permises seulement en valeurs entières de  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) et la demi-largeur à mi-hauteur était seule utilisée ( $b/2$ ) (avec une technique de recherche par interpolation linéaire entre deux mesures successives d'abscisse).

Quant à la recherche par trois basculements simples (courbe (1)) correspondant à une décomposition graphique manuelle peu poussée, elle

$$\text{LN} \frac{R_1}{R_2}$$

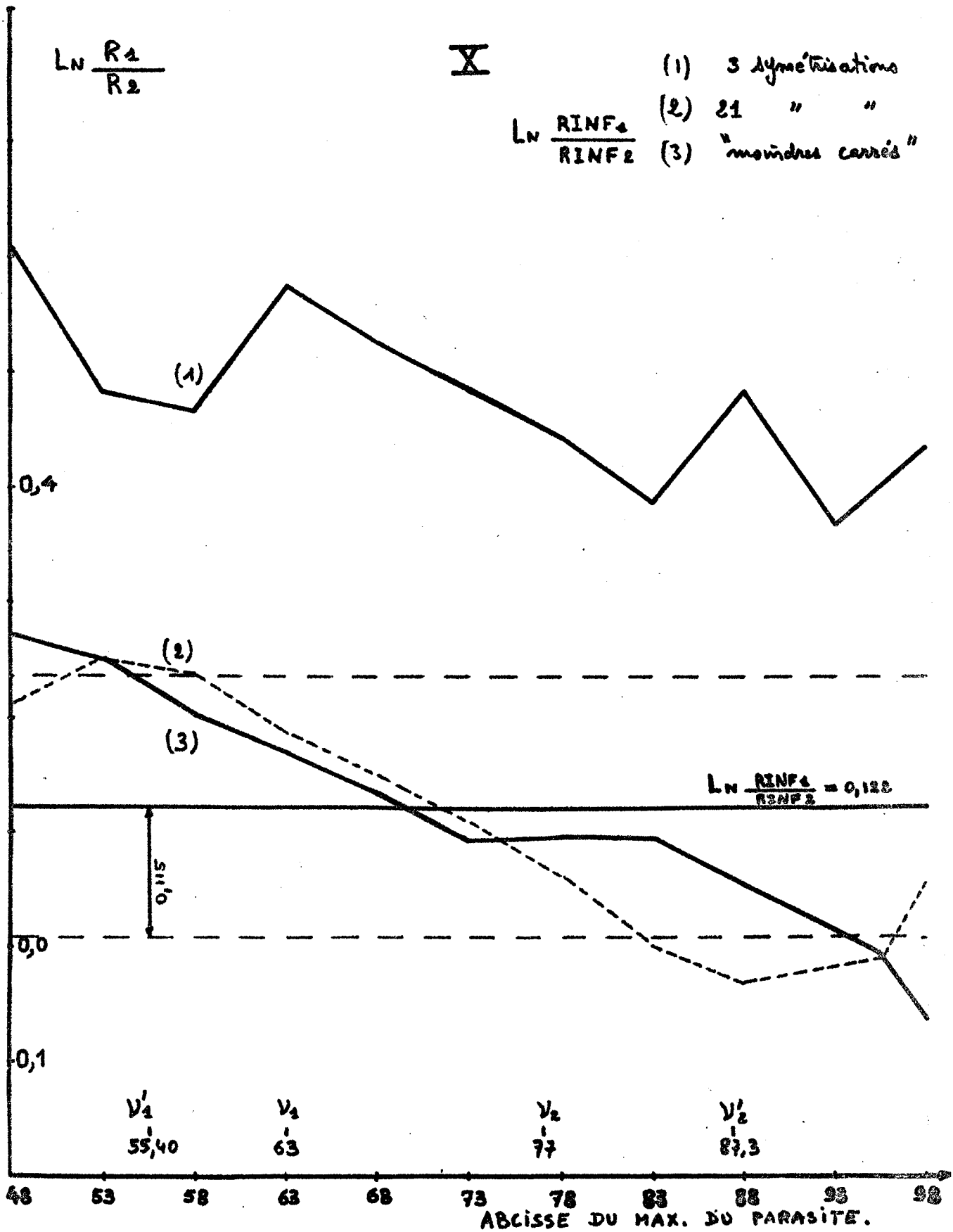
X

(1) 3 symétrisations

(2) 21 " "

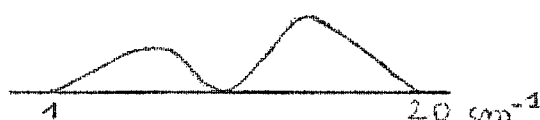
$$\text{LN} \frac{\text{RINF}_4}{\text{RINF}_2}$$

(3) "marchés couverts"



indique une variation relative du logarithme du rapport des aires ( et par rapport à une décomposition fine (courbe 3) et par rapport à une variation de position du parasite) qui n'est guère propice à son utilisation pour le calcul d'énergies faibles dans les cas où deux ou plusieurs pics empiètent fortement les uns sur les autres et sont perturbés par un ou des parasites faibles.

β ) Parasite mineur à deux composantes et dissymétrique.



Nous avons voulu simuler ensuite des cas où l'altération est réalisée par deux pics mineurs d'allure dissymétrique et de surface faible.

- Nous voulions démontrer d'abord que, dès que l'allure du parasite se complique un peu tout en restant très faible en surface relative et en étendue sur l'échelle des fréquences, les méthodes de décomposition auxquelles nous demandons toujours d'obtenir des pics lorentziens symétriques, nous livrent alors des résultats valables mathématiquement puisque la convergence demeure correcte mais qui, en fait, ne sont pas exploitables car la décomposition s'effectue sur un ensemble correct seulement en apparence, les courbes obtenues ne sont pas forcément les courbes initiales non parasitées.

- Nous voulions démontrer aussi la facilité avec laquelle des pics, à première vue non négligeables, apparaissent du fait de perturbations mineures.

Nos soupçons s'étaient cristallisés sur le cas du propanol-1 qui paraissait, avec nos conditions opératoires, posséder trois bandes

(sensiblement à  $3.639\text{ cm}^{-1}$ ,  $3.632\text{ cm}^{-1}$  et  $3.627\text{ cm}^{-1}$ ) comme l'avaient signalé P.J.KRUEGER et H.D.METTEE (36) alors que M.ŌKI et H.IWAMURA (37) entre autres, ne trouvaient que les deux extrêmes avec un appareil utilisant une largeur de bande spectrale comparable ( $1\text{ cm}^{-1}$ ).

N.B.- Nous ne voulons nullement dire par là qu'il n'existe pas effectivement un ou plusieurs pics supplémentaires, mais que la plus grande exactitude est nécessaire en ce cas.

Or, ce petit pic situé entre les deux autres signalés antérieurement ne semblait pas affecté, à première vue, par des variations de température. De plus, en enregistrant des spectres sur plus de  $200\text{ cm}^{-1}$ , il semblait en corrélation avec un aspect du bruit de fond constant en position, mais variable en intensité.

Rappelons que notre appareil infrarouge est un appareil possédant deux faisceaux larges et convergents. Il s'agissait, en fait, dans notre cas, d'un mauvais alignement des deux faisceaux. Ce défaut, signalé de nombreuses fois dans des cas semblables et encore récemment pour un appareil identique au nôtre était, en fait, compliqué par des figures provenant de l'interférence de notre bloc de thermorégulation dans le faisceau infrarouge. Nous avons pu produire à volonté ces figures fixes en position, mais avec les intensités positives ou négatives que nous voulions en interposant des obstacles à bord rectiligne (avec diverses inclinaisons) dans un des deux faisceaux fortement convergents de l'appareil.

Nous avons déplacé le parasite sur notre spectre "synthétique" comparable à celui d'un alcool saturé primaire, depuis  $3.670\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $3.630\text{ cm}^{-1}$ .

Examen des résultats et discussion :

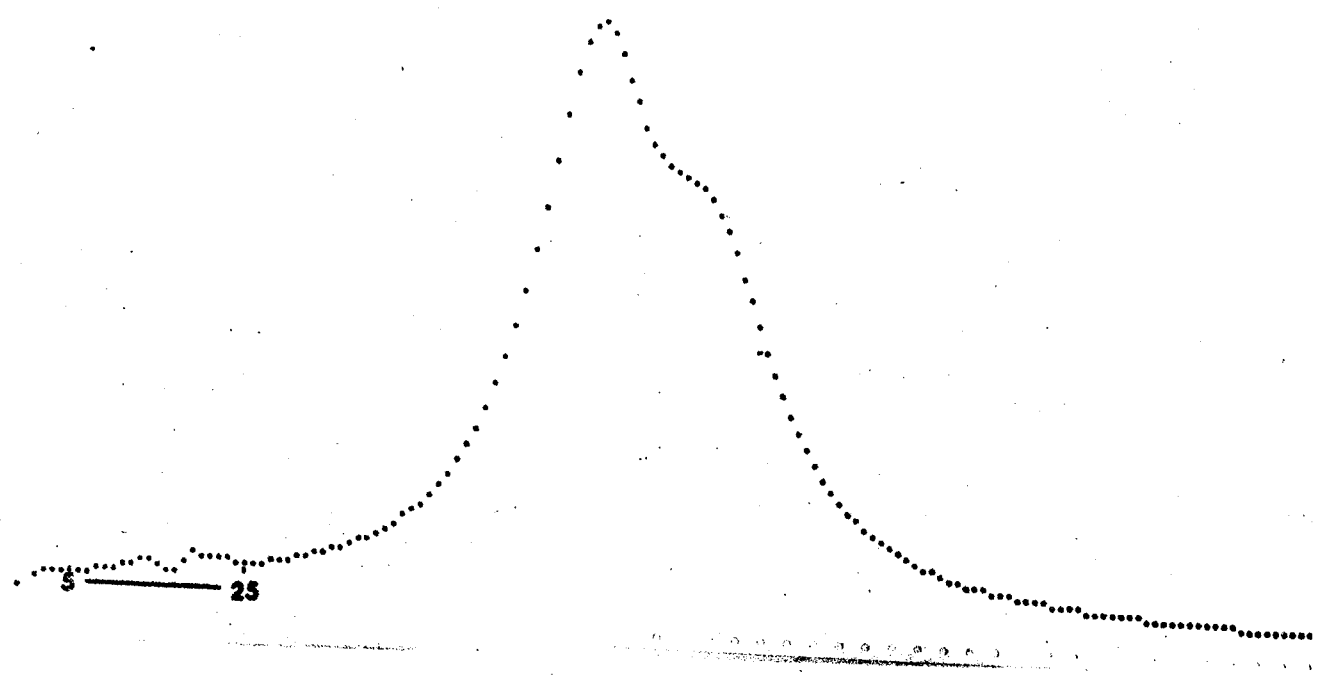
1°) Sur les courbes que nous avons reconstituées à l'aide de l'I.B.M. 7044, nous avons pu retrouver ainsi, artificiellement, un troisième pic. Si l'on déplace (dans trente zones différentes) le parasite, la courbe peut paraître modifiée extérieurement ou non selon la partie touchée par le parasite (voir courbes suivantes) car son intensité maximale ne représente seulement que quelques % de l'intensité au maximum apparent de la courbe ; de même sa surface, considérée isolément, est de  $\neq$  2,3 % de celle des bandes de l'alcool.

On ne peut guère encore parler de deux pics mineurs véritables que l'on pourrait inclure dans un processus de décomposition habituel. Alors que chaque pic parasite ne représente que 1 % de la surface totale, on peut pressentir que cette surface, après décomposition, variera dans de très larges proportions.

Il est évident qu'une perturbation complexe mais de faible amplitude peut ne pas apparaître nettement par exemple sur les pentes des courbes ( figures 35 - 55 ; 40 - 60 ; 45 - 65 ; pages suivantes ) alors que sur une ligne de base bien dégagée (figures 5 - 25 ; 10 - 30 ) ou près des maximums ( figures 53-73 ; 55-75 ; 57-77 ; 63-83 ; 65-85 ; ) il apparaîtra plus aisément. Il peut faire penser à un ou à des pics supplémentaires si sa structure ne coïncide pas avec celle de la courbe parasitée.

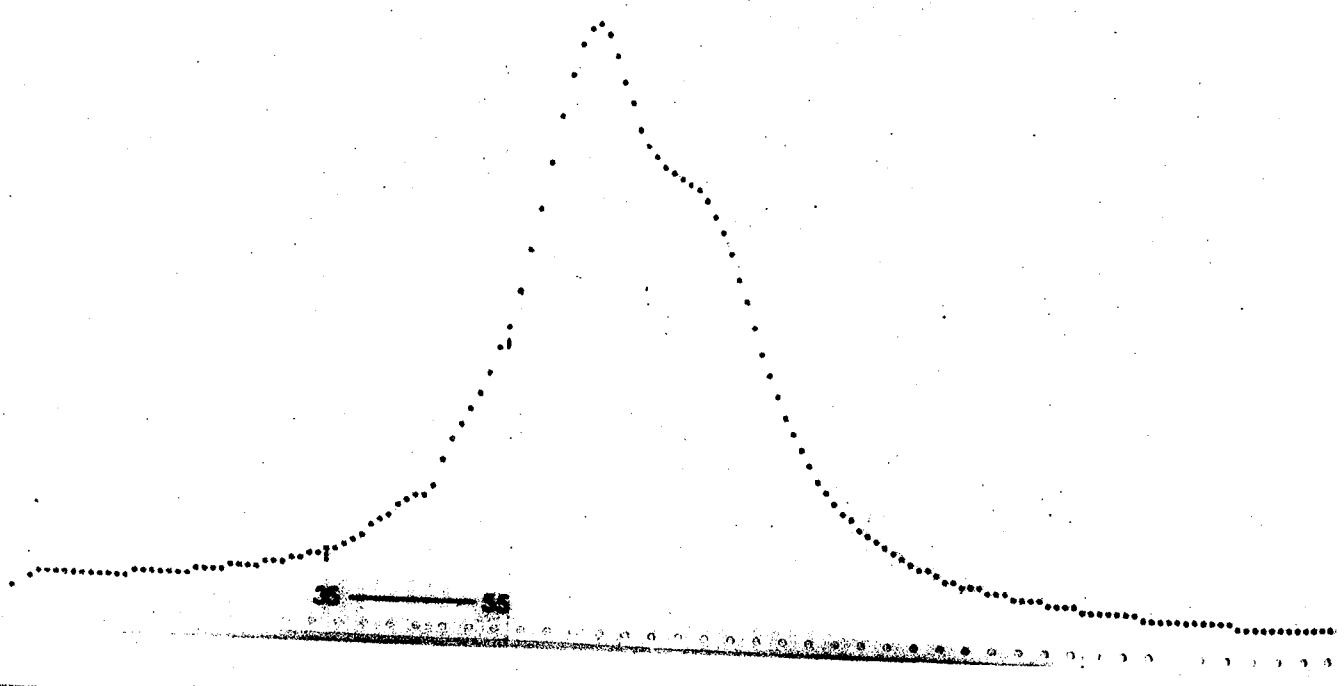
Wavelength (nm)

Intensity



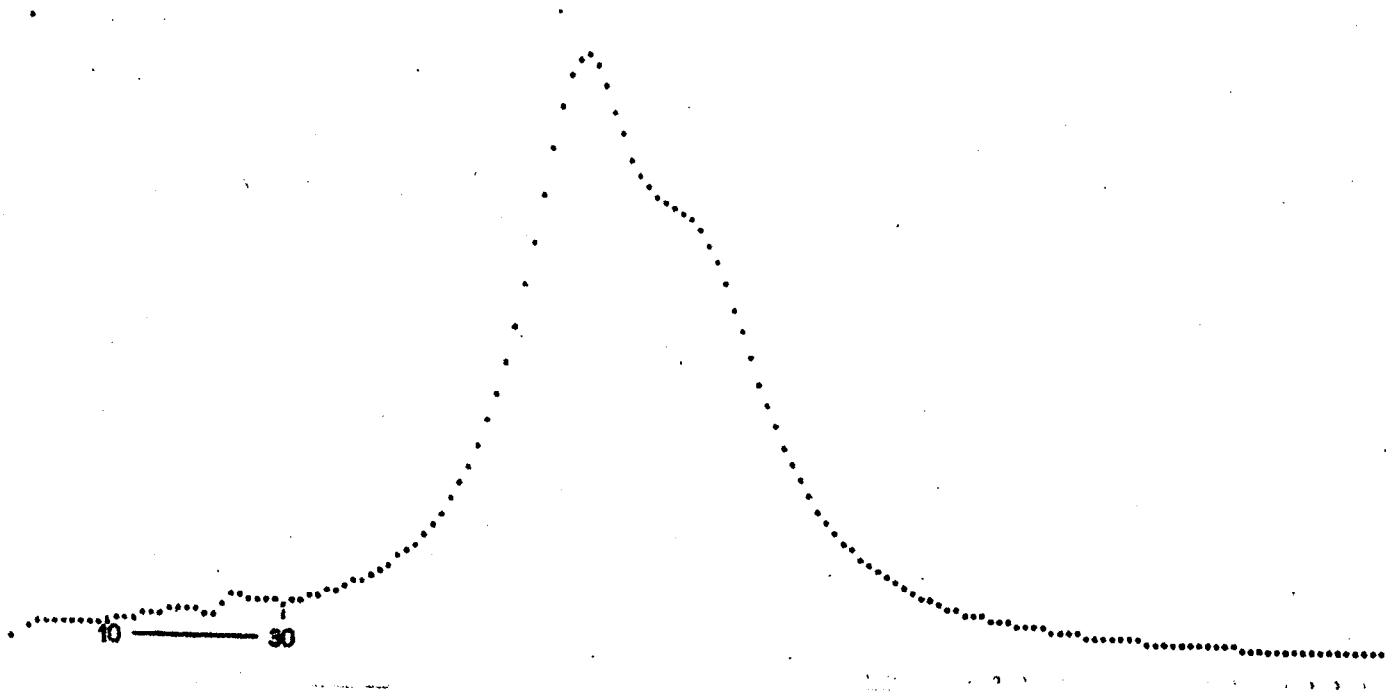
Wavelength (nm)

Intensity

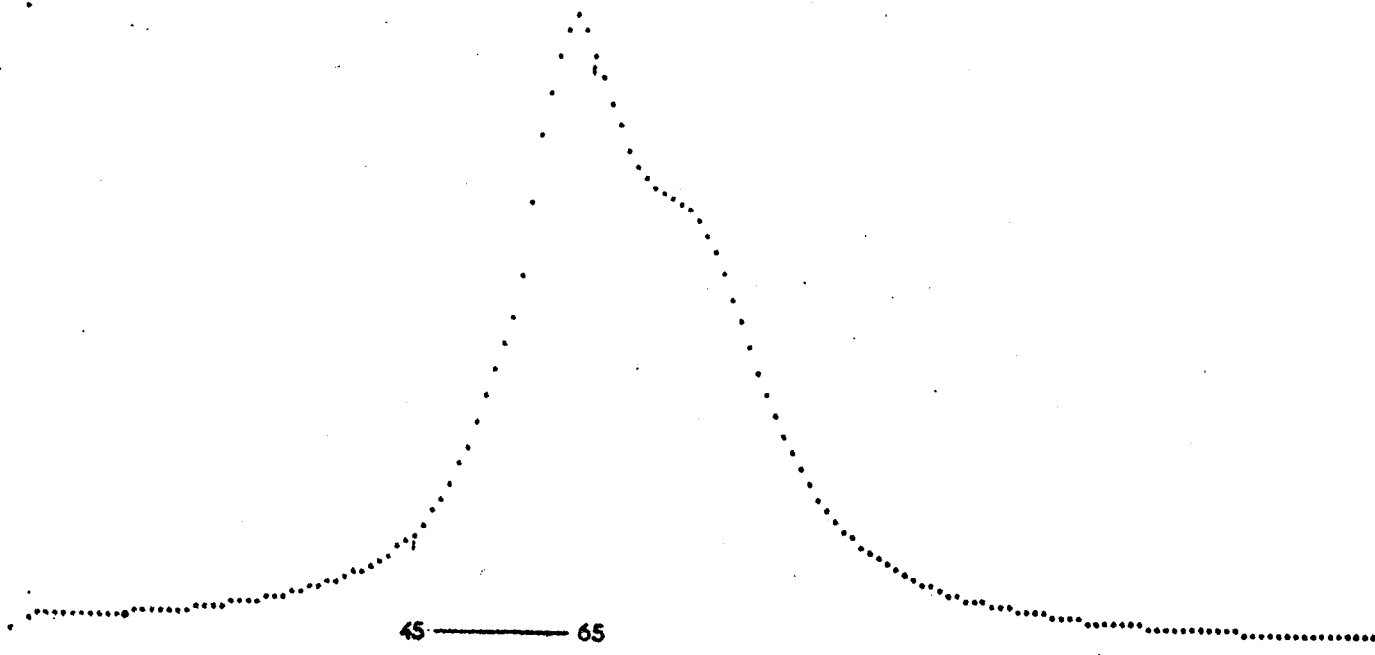


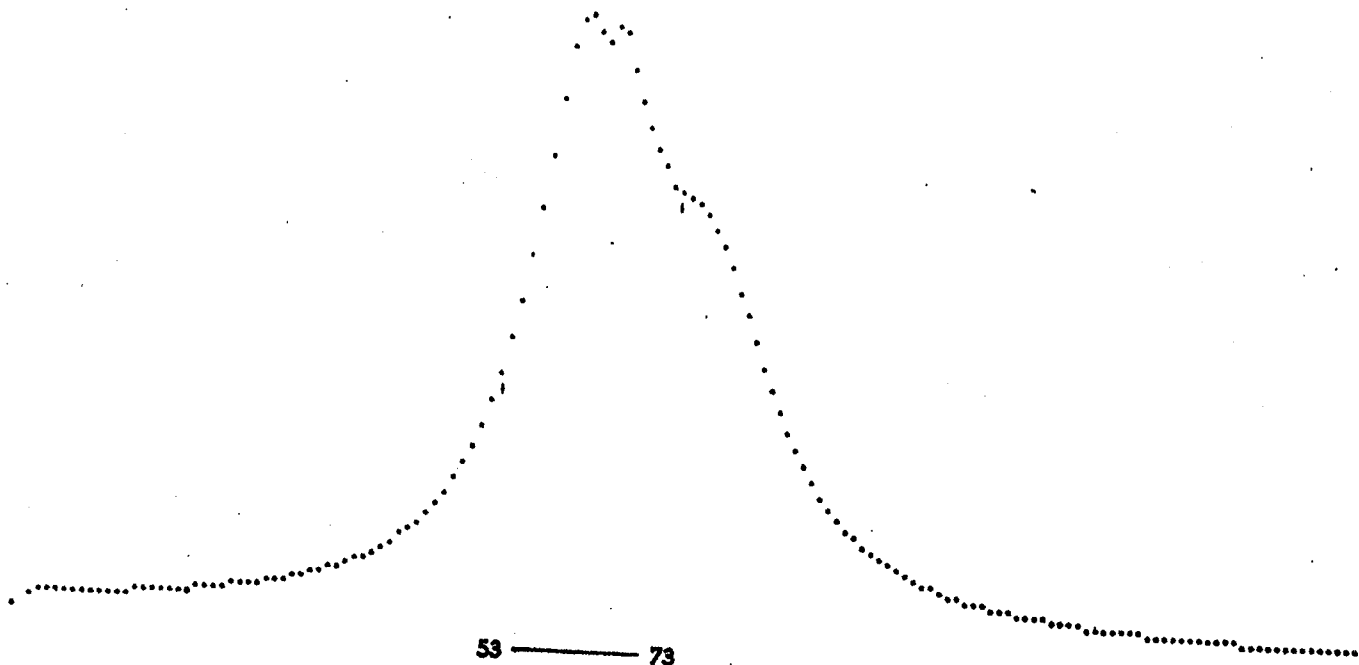


1000000  
100000  
10000  
1000  
100  
10  
1

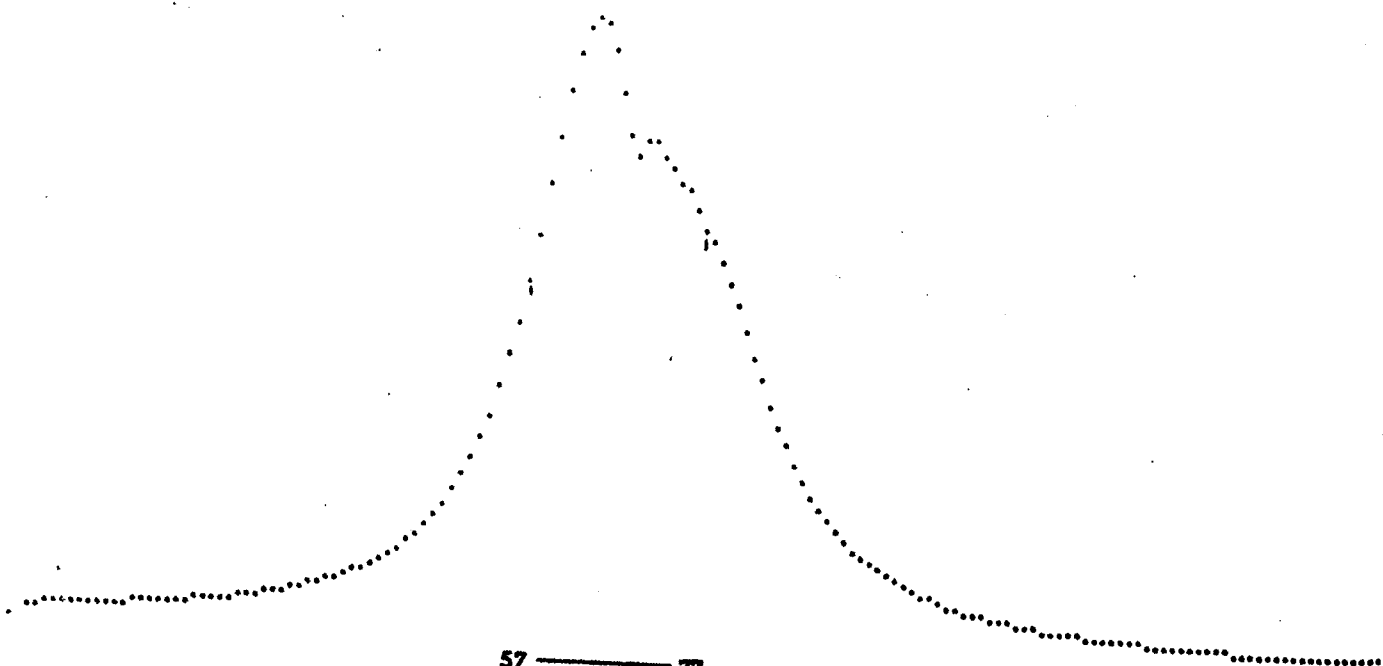


1000000  
100000  
10000  
1000  
100  
10  
1

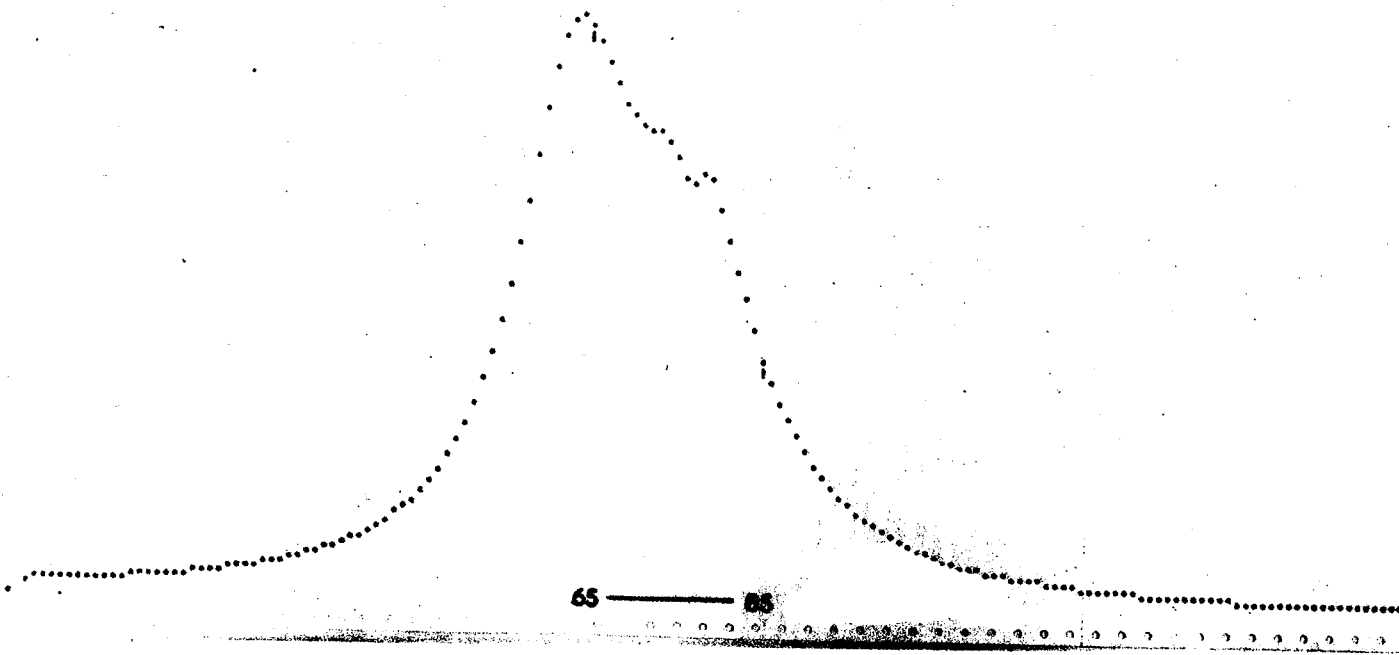
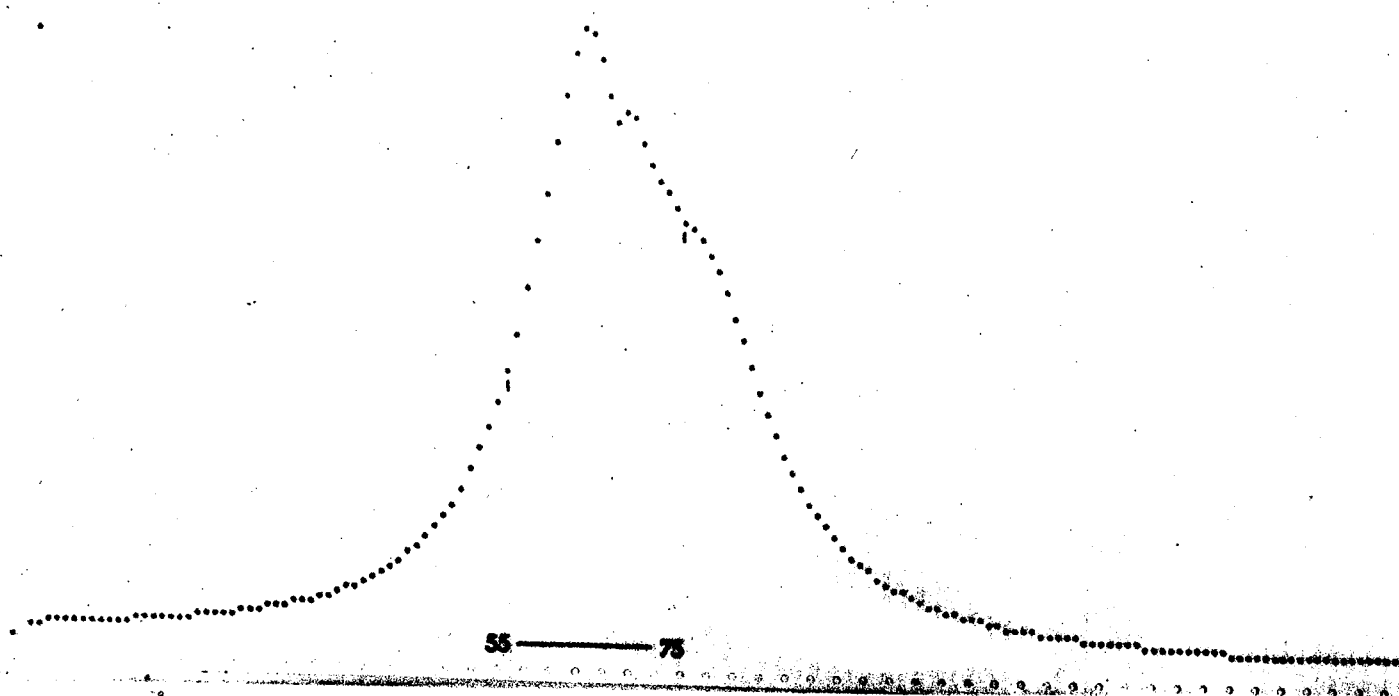


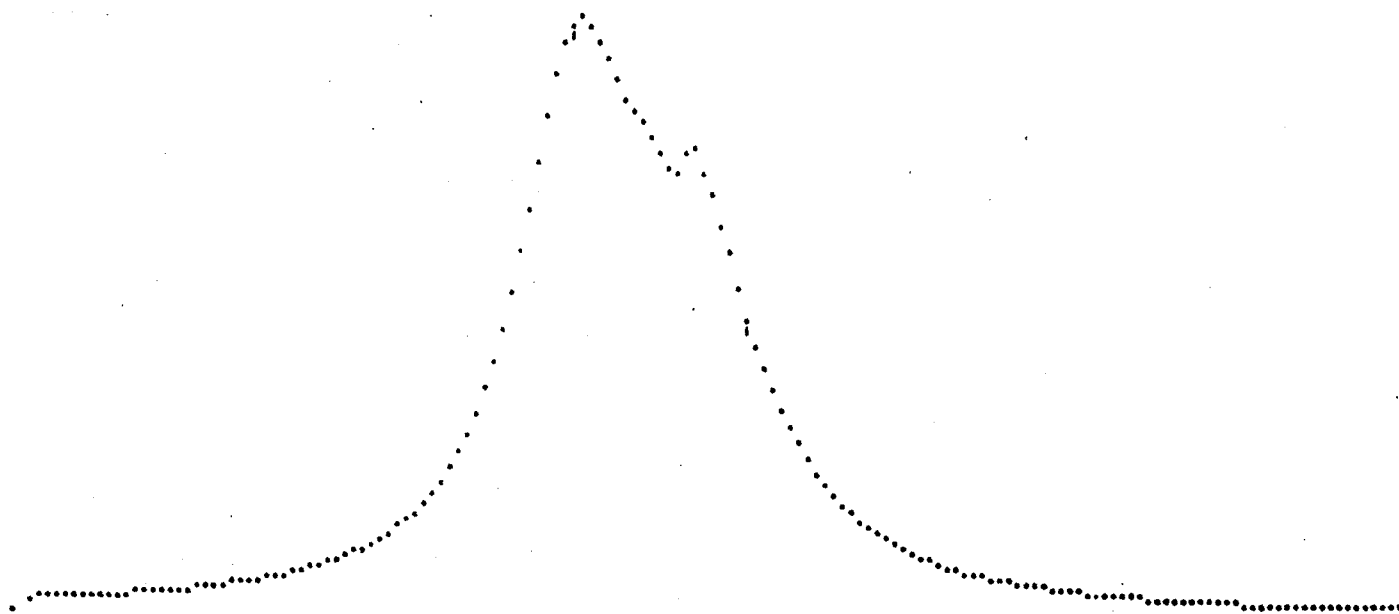


53 ————— 73

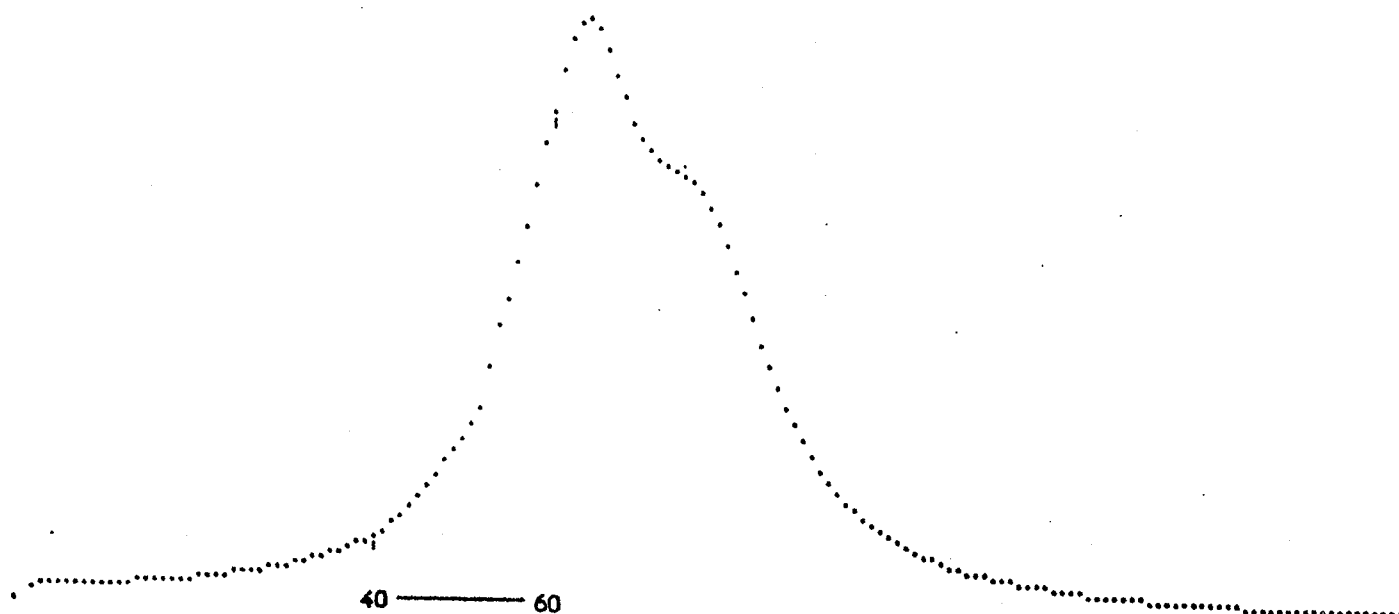


57 ————— 77





63 ————— 83



40 ————— 60

Ce cas intéressant est illustré par la courbe ( 55 - 75 ) où le parasite apparaît à  $3.632 \text{ cm}^{-1}$ .

Un cas tout aussi intéressant est celui où le parasite double n'apparaît pas du tout car une partie est noyée à mi-pente et l'autre partie accroît le maximum sans le déformer ( figure 45 - 65 ).

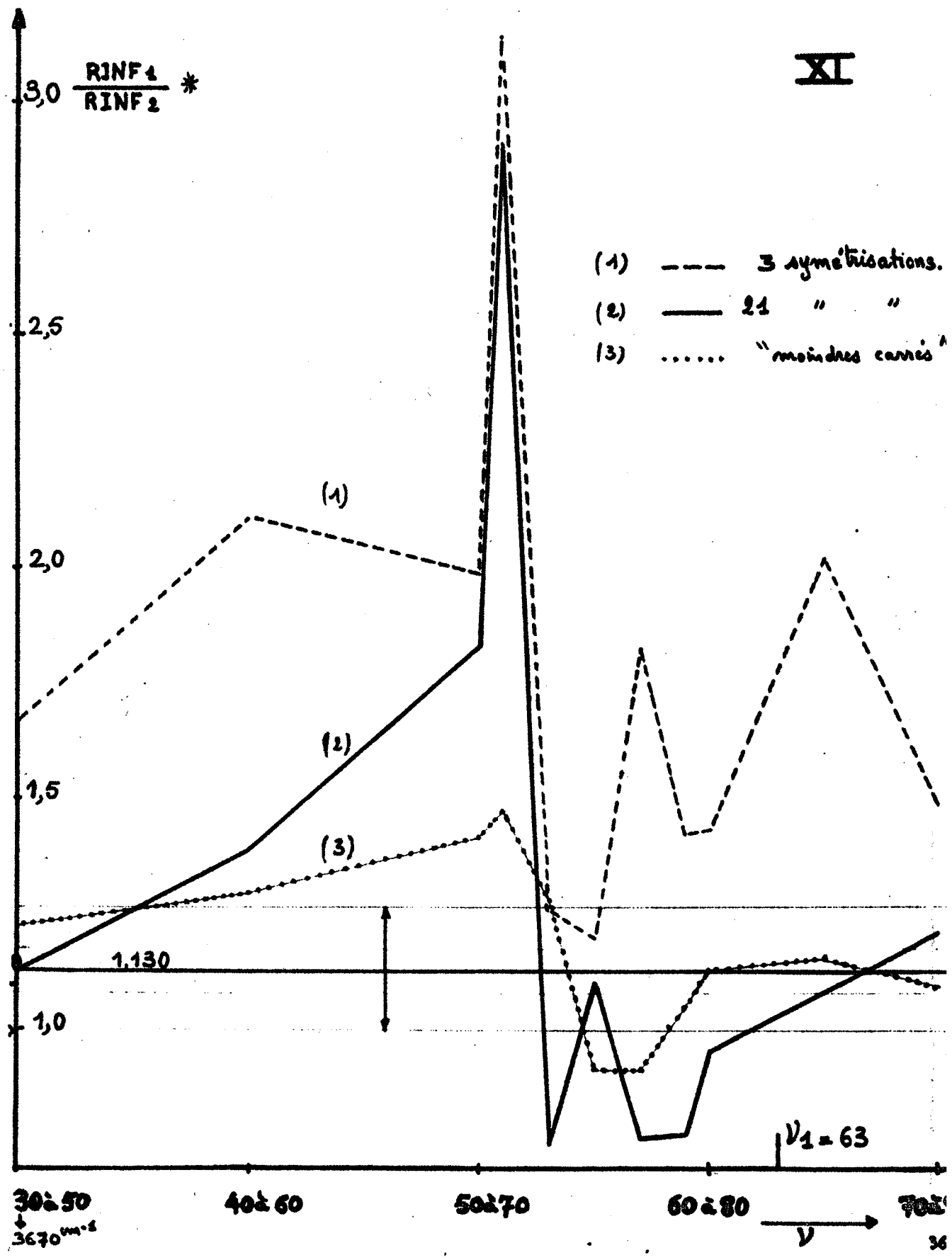
Il apparaît donc évident qu'on ne peut tolérer des défauts en transmission dépassant 1 à 1,5 % de l'échelle totale, parce qu'ils sont "fuyants", qu'ils peuvent faire penser à des pics supplémentaires et déforment les courbes en profondeur, qu'ils soient visibles ou non. C'est ce que nous allons démontrer.

2°) Le graphique **XI**(page suivante) illustre la difficulté rencontrée pour retrouver les courbes initiales dès qu'un parasite relativement complexe est incorporé ( schéma en début de  $\beta$  ).

N.B.- Ce " parasitage " apparaît moins bien sur un papier de même format établi pour une échelle linéaire en densité optique couvrant un pourcentage pratique de transmission de 100 % à 10 % par exemple (0 à 1 si logarithmes décimaux). Un parasite absorbant 1 % de la lumière incidente représente sur une échelle de 200 mm une valeur de 2 mm et en échelle logarithmique décimale linéaire moins de 0,9 mm. Il est donc clair pour nous que les chercheurs ne doivent jamais juger qualitativement un bruit de fond : il faut prendre autant de soins pour la détermination de la ligne de base en chaque point que l'on en prend pour la détermination de l'absorption d'un produit.

La solution idéale est la réalisation simultanée de la ligne de base et de l'absorption du produit, comme nous l'avons déjà signalé.

# XI



Bien que les intensités perturbatrices dépassant 1 % de l'échelle totale des transmissions n'affectent que 1/12 des mesures expérimentales ( 13 sur 160 ) il faut avoir recours à une méthode qui utilise toutes les données ( courbe 3 du <sup>graphique</sup> paragraphe XI ) car les méthodes basées sur 3 ou même 9 points expérimentaux se trouvent en défaut si justement les points utilisés sont perturbés. C'est le cas illustré par la courbe 1 du graphique XI qui opère avec 3 points par pic et procède à 3 symétrisations successives ( pic majeur - pic secondaire - pic majeur ). Et alors, même poussée à sa limite ( 21 symétrisations pour la courbe 2 ), cette méthode ne réduit que partiellement les erreurs.

Les défauts provoquent le plus grand effet lorsque les deux parasites sont à cheval sur le maximum apparent ( 51 à 71 et 53 à 73 ) :

Un petit déplacement de  $2 \text{ cm}^{-1}$  de ce système fait basculer le rapport des aires de part et d'autre de sa valeur normale ( 1,12980 ) d'une façon spectaculaire ( voir la zone 50 - 70 à 55 - 75 du graphique ).

Dans ces conditions, il est hors de doute que les valeurs obtenues sont inutilisables.

Cet effet spectaculaire n'est pas un report simple des valeurs des parasites situés autour du sommet sur l'un ou l'autre pic car le parasite est encore situé autour du pic majeur.

De fait, il faut en rechercher l'origine dans le processus de recherche même des paramètres des pics élémentaires : d'une part, le maximum est surestimé et, d'autre part, il sert à la recherche de la 1/2 largeur à mi-absorption (b) qui, à son tour, est faussée du fait que la recherche se fait à une valeur correspondant au  $\frac{D'_{\max}}{2}$  perturbé et non au  $\frac{D_{\max}}{2}$  véritable.

De plus, le maximum apparent peut se trouver déplacé et les maximums des pics seront ainsi faussés. C'est le cas des positions (  $\begin{matrix} 51-71 \\ 53-73 \end{matrix}$  ) où le maximum réel du pic majeur est déplacé de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans un sens pour 51 - 71, mais pour 53 - 73 il se trouve déplacé de  $1 \text{ cm}^{-1}$  dans le sens opposé. Cet effet capital, combiné au précédent, explique parfaitement la grosse anomalie du graphique (X) (lequel comporte aussi la fourchette de variation du rapport des aires pour un intervalle de température de plus ou moins  $20^\circ\text{C}$  dans le cas synthétique étudié.

Il est, par conséquent, hors de question d'obtenir des résultats valables pour le calcul d'énergies d'interactions faibles lorsqu'une telle altération se trouve près d'un sommet car, si le parasite ne bouge pas, les courbes, elles, se déplacent en fréquence avec les températures de près de  $1 \text{ cm}^{-1}$  par  $20^\circ\text{C}$ .

$\gamma$  ) Parasite ne touchant que deux points au maximum d'un pic.

Un défaut peut déplacer le maximum apparent de la courbe enveloppe non seulement lorsque son influence se fait sentir sur un certain domaine de fréquences, mais aussi lorsqu'il perturbe un ou deux points seulement au voisinage immédiat du sommet.

Une telle variation peut provenir accidentellement d'une brusque variation d'origine électrique qui ne peut être amortie complètement par les systèmes de régulation. Elle peut provenir encore plus simplement d'une erreur due au relevé manuel des mesures en transmissions ( lorsqu'on ne possède pas d'enregistreur automatique sur bande magnétique ou sur bande perforée ) car la courbe présente des variations faibles au voisinage du sommet.



Nous avons choisi de permuter seulement les deux valeurs des points 63 et 64 au niveau du maximum apparent ( placé en 63 ) pour tester la puissance des deux méthodes. La densité lue en 64 (1,427116) remplace la densité lue en 63 (1,433343) et vice versa. On perturbe donc chaque grandeur de  $4/1000$  de sa valeur originale.

La nouvelle courbe est soumise aux traitements indiqués précédemment avec, comme amélioration, la recherche de  $b$  à différents niveaux ( $1/8$ ,  $1/4$ ,  $1/2$ ,  $3/4$ ).

Le tableau de chiffres suivant suffit à indiquer les résultats principaux.

Les paramètres de la courbe initiale sont ceux du cas synthétique général.

$\alpha$  = Méthode à 3 basculements

$\beta$  = Méthode à 21 basculements

$\gamma$  = Méthode aux moindres carrés

	courbe initiale			courbe faussée		
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$V_1$	63,0000 (3637 cm <sup>3</sup> )	63,0000	63,000064	63,000000	63,00000	62,99495
$V_2$	78,00000 (3622 cm <sup>3</sup> )	77,000000	77,000175	78,00000	77,00000	76,99252
RINF <sub>1</sub>	30,363729	27,703553	27,684246	29,684505	27,677653	27,652279
RINF <sub>2</sub>	17,730458	24,503838	24,502829	20,376897	24,545567	24,535197
RINF TOTALE	48,094187	52,207391	52,187076	50,061402	52,223220	52,187995
$\frac{RINF_1}{RINF_2}$	1,712518	1,130580	1,129838	1,456772	1,127603	1,127066
$\ln \frac{RINF_1}{RINF_2}$	0,537965	0,122730	0,122075	0,376223	0,120094	0,119618
$\Phi$	0,0324	$0,36 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-9}$	0,0799	$0,30 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$

En commentaire de ces chiffres on peut dire que la méthode à trois basculements est insuffisante comme nous l'avions indiqué précédemment. La méthode à basculements répétés de nombreuses fois est déjà presque parfaite. La méthode aux moindres carrés ajuste au mieux la courbe. Nous voyons cela car la convergence est rapide et régulière si l'on examine la diminution correspondante de la somme des carrés des écarts ( $\Phi$ ) entre valeurs calculées et valeurs données.

Avec la méthode des basculements cette valeur oscille autour d'une valeur moyenne dès le 17ème basculement élémentaire.

La méthode aux moindres carrés donne une valeur optimale dès le 10ème tour d'itération. L'écart moyen est très correct pour les deux méthodes, respectivement : 0,0014 et 0,0007 unité de densité optique.

Nous avons ainsi une idée de l'efficacité des deux méthodes que nous avons mises au point. Elles se révèlent parfaitement aptes à redresser de petites déviations limitées, même si celles-ci sont placées en des points hautement sensibles, comme nous venons de le faire, du moment que tous les autres points expérimentaux restent valables.

QUATRIEME PARTIE

---

APERÇU DES RESULTATS EXPERIMENTAUX



## CHAPITRE I

---

### A - GENERALITÉS :

Dans le cadre de ce travail, nous avons porté notre effort sur l'étude de la vibration de valence  $\nu$  (OH) des alcools acétyléniques. Nous avons séparé, moyennant certaines hypothèses, les composants de la bande  $\nu$  (OH) libre d'un certain nombre d'alcools en dilution dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons relié ces spectres à ceux des alcools saturés et éthyléniques correspondants et nous avons tenté de calculer l'énergie d'interaction OH ...  $\pi$ .

Nous ne donnerons pas un catalogue des diverses bandes infrarouges des alcools car notre appareillage ne possède pas une précision telle que nous puissions apporter quelque nouveauté dans ce domaine.

L'étude des composés ayant un ou des groupements OH, à l'état pur ou en solution suffisamment concentrée dans un solvant non associatif, révèle pour la région des  $3 \mu$ , une bande ou plutôt un complexe de bandes caractéristique du groupement hydroxyle. Cet ensemble correspond à des vibrations de valence gênées appelé : ensemble  $\nu$  (OH) " associé "

De même, au cours des dilutions ou par élévation de température (en fait dès la température ambiante) (38) une bande ou plutôt un complexe de bandes dit " libre " apparaît dans la région de  $2,75 \mu$ . Cet ensemble se développe aux dépens du système précédent.

Le système " associé " est difficile à traiter quantitativement car il est le résultat statistique d'un certain nombre de polymères (de diverses grandeurs) provenant des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Il ne présente pas et ne peut présenter, à notre avis, de structure différenciée car il s'agit de bandes très nombreuses, larges et de caractéristiques différentes.

Pour les alcools acétyléniques étudiés, la structure est encore compliquée par la présence, vers  $3310\text{ cm}^{-1}$ , de la bande  $\nu(\equiv\text{CH})$  et vers  $3550\text{ cm}^{-1}$  par une bande déjà signalée, en particulier à propos du phénol réagissant avec des bases  $\pi$  (39).

Au vu des spectres à l'état liquide pur de 55 alcools (saturés, éthyléniques, mono et diacétyléniques, benzeniques, acétyléniques et benzeniques) il semble valable d'attribuer l'épaulement de nos alcools acétyléniques (cet épaulement devient le pic principal pour certains alcools benzeniques et certains alcools diacétyléniques et disparaît apparemment pour les alcools saturés et les alcools éthyléniques) à une interaction entre l'insaturation et le groupement hydroxyle situés dans deux molécules distinctes. Nous avons pu retrouver cet épaulement en faisant une solution à parts égales d'isoheptyne et de diméthyl-3,5 heptanol-3.

Ces ensembles "associés" ne se prêtent pas à une décomposition mathématique; le profil de composants aussi divers par nature ne sont pas comparables.

## B - ETUDE QUALITATIVE DES ALCOOLS DILUÉS :

Il est bien connu qu'il faut des dilutions importantes ( $5.10^{-3}$  à  $1.10^{-3}$  mole/litre) pour qu'il ne reste plus de liaisons hydrogènes intermoléculaires et que le système associé se modifie profondément pour faire place en définitive au système libre pour une dilution donnée.

Cependant les dilutions intermédiaires (de l'ordre de  $10^{-1}$  mole/litre) permettent des déterminations qualitatives immédiates pour nos alcools acétyléniques. Malgré la présence persistante du dimère vers  $3480 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  le système libre possède déjà son aspect définitif caractéristique qui permet de différencier les alcools entre eux ( $\alpha, \beta$  -;  $\beta, \gamma$  -;  $\gamma, \delta$  -;  $\delta, \epsilon$  -) en tenant compte également de la fréquence des maximums (voir spectres reproduits plus loin).

Les  $\epsilon$  maximums permettent aussi de distinguer les alcools  $\alpha, \beta$  - acétyléniques des alcools saturés correspondants car cette valeur est pratiquement doublée pour les premiers (les surfaces indiquent aussi un accroissement, mais de 20 % seulement car les pics des alcools  $\alpha, \beta$  - acétyléniques sont plus étroits).

Les écarts apparents entre pics liés et pics libres des alcools acétyléniques augmentent quelque peu comme on peut le voir plus loin lorsqu'on passe des  $\beta, \gamma$  - aux  $\gamma, \delta$  - (voir les figures groupant, pour chaque classe, alcools saturés et alcools insaturés comportant l'insaturation allant de  $\alpha, \beta$  - à  $\gamma, \delta$  -).





## CHAPITRE II

Alcools saturés

Avant de tenter un calcul d'enthalpie pour les interactions faibles intramoléculaires, il est nécessaire de connaître le nombre de composants de la bande  $\nu$  (OH) libre des alcools saturés car la structure de cet ensemble se retrouve, plus ou moins modifiée, dans les alcools insaturés.

Au fur et à mesure du perfectionnement des spectrographes, la complexité de cette bande apparaît de mieux en mieux.

Les études de cette zone de fréquences des spectres d'absorption pour les alcools saturés en solution sont très nombreuses. Successivement RICHARDS (40), BARROW (41) et FLETT (42) situèrent à  $3640\text{ cm}^{-1}$ ,  $3625\text{ cm}^{-1}$  et  $3617\text{ cm}^{-1}$  les maxima d'absorption des alcools primaires, secondaires et tertiaires respectivement.

FLETT avait parlé d'effet électronique du substituant alkyle pour rendre compte du déplacement vers les basses fréquences lorsqu'on passe d'un alcool primaire à un alcool tertiaire.

BADGER et BAUER (43) furent les premiers à indiquer la dissymétrie de la bande des alcools primaires qu'ils attribuèrent à la présence d'une isométrie de rotation autour de la liaison C-O.

PICCOLINI (44) remarqua le dédoublement de la bande libre des alcools secondaires saturés.

Pour les alcools tertiaires, OKI et IWAMURA (37) les trouvèrent symétriques et, reprenant l'hypothèse de l'isométrie de rotation de BADGER,

ils décomposèrent en deux bandes symétriques (répondant à l'équation de Lorentz) les bandes d'absorption  $\nu$  (OH) libres des alcools primaires et secondaires. En résumé, pour ces auteurs, l'attribution des bandes I, II et III avait été faite en considérant en particulier le méthanol et l'alcool butylique tertiaire qui ne peuvent avoir qu'un seul isomère de rotation.

Si l'on considère les termes supérieurs, on ne peut logiquement négliger l'isomérisation autour des axes C-C, ce qui conduit à un grand nombre de conformations.

La nature propre de chaque substituant alkyle intervient ; ainsi, alors que la bande  $\nu$  (OH) libre de l'alcool butylique tertiaire est parfaitement symétrique dans nos conditions opératoires, celle du triéthylcarbinol présente un épaulement bien visible du côté des basses fréquences vers  $3610 \text{ cm}^{-1}$  (pour un maximum apparent vers  $3621 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce fait est signalé déjà par des auteurs comme SAIER, COUSINS et BASILA (45).

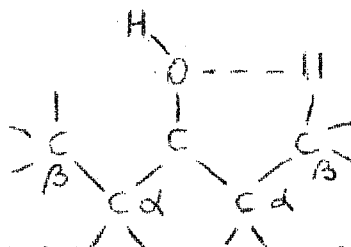
Le cas des alcools secondaires est encore plus frappant. Si l'on considère qu'il existe bien deux bandes au moins pour les alcools secondaires, vers  $3626 \text{ cm}^{-1}$  et  $3617 \text{ cm}^{-1}$ , on remarque que certains auteurs donnent des fréquences différentes. DALTON, MEAKINS, ROBINSON et ZAHARIA (46) trouvent, en particulier pour le pentanol-3,  $3630 \text{ cm}^{-1}$  et  $3603 \text{ cm}^{-1}$ ; EDDY, SHOWELL et ZELL (47) indiquent que les alcools secondaires se divisent en deux groupes : ceux qui possèdent un groupement méthyle lié au carbone portant le groupement OH et dont l'épaulement vers les basses fréquences est assez peu prononcé ( $3605 - 3610 \text{ cm}^{-1}$ ) et ceux qui possèdent deux groupements plus importants que le groupement méthyle et dont l'épaulement dans cette zone est bien plus prononcé.

Plus récemment encore SAIER, COUSINS et BASILA (45) parlent encore de deux pics et font une étude détaillée du pic situé à  $3607 \text{ cm}^{-1}$

(obtenu par des techniques graphiques) de l'heptanol-4 . Ces derniers auteurs arrivent à la conclusion logique d'une interaction intramoléculaire, mais caractérisée par un  $\Delta H$  négatif . Ils admettent la possibilité (déjà avancée pour les liaisons hydrogène intermoléculaires (48) d'une liaison hydrogène entre un groupe C - H et l'atome d'oxygène du groupement fonctionnel.

Pour notre part, nous avons observé les cas du Pentanol-2 et du Pentanol-3.

Nous avons effectivement observé un épaulement plus prononcé, situé vers  $3607 \text{ cm}^{-1}$ , pour le pentanol-3, conformément aux résultats de EDDY, SHOWELL et ZELL, ce qui est aussi en accord avec SAIER, COUSINS et BASILA qui font intervenir l'hydrogène du carbone en  $\beta$ :



Les alcools linéaires ayant un substituant méthyle ne possèdent qu'un tel atome de carbone par molécule, d'où un épaulement moins prononcé de la bande  $\nu(\text{OH})$ .

Pour notre part, nous pensons que ce pic vers  $3607 \text{ cm}^{-1}$  s'ajoute aux deux pics signalés habituellement par les auteurs. Nous aurions (sans préjuger de pics supplémentaires mineurs) trois pics situés sensiblement aux fréquences suivantes ( $3626, 3618, 3607 \text{ cm}^{-1}$ ).

Comme confirmation de cette hypothèse, il y a le fait que notre méthode de décomposition mathématique, si elle est basée sur deux pics, donne des résultats douteux et conduit à une enthalpie de signe inverse à celui attendu, alors que si l'on suppose 3 pics, la conver-

gence est bien meilleure, la courbe des différences entre densités expérimentales et densités calculées est valable et, de plus, la variation du logarithme du rapport du pic à  $3607\text{ cm}^{-1}$  sur les deux autres pics en fonction de l'inverse de la température absolue, conduit bien à une enthalpie positive tel que cela doit être pour une liaison hydrogène.

En conclusion, nous croyons pouvoir avancer, jusqu'à plus ample informé, que l'hypothèse de 3 pics au moins pour les alcools secondaires doit être envisagée dans nos études à venir des alcools saturés de cette classe.

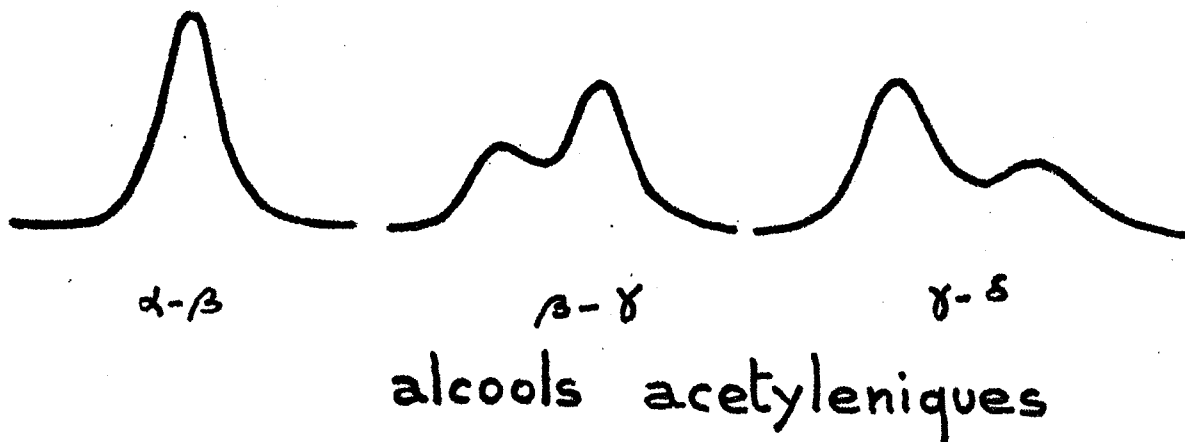
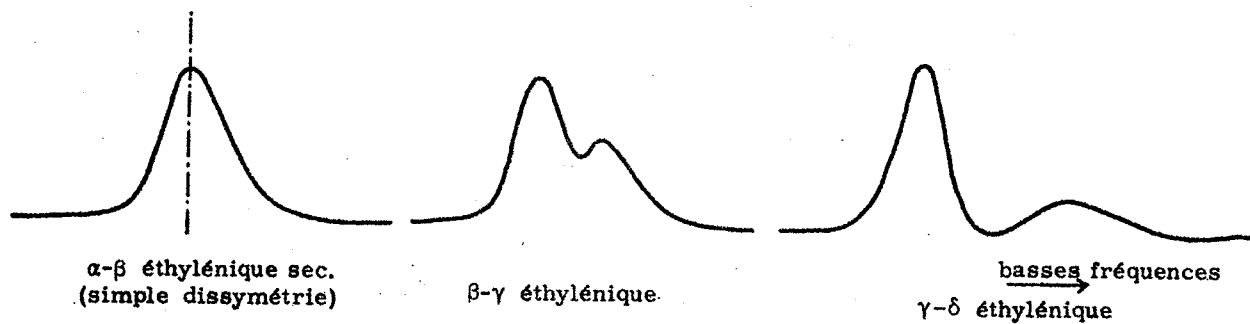
Nous ne parlerons pas des alcools primaires dont le cas a été signalé en troisième partie. Là aussi, si les conditions opératoires sont irréprochables, la présence d'un troisième pic vers  $3632\text{ cm}^{-1}$  n'est pas à écarter à priori (36).

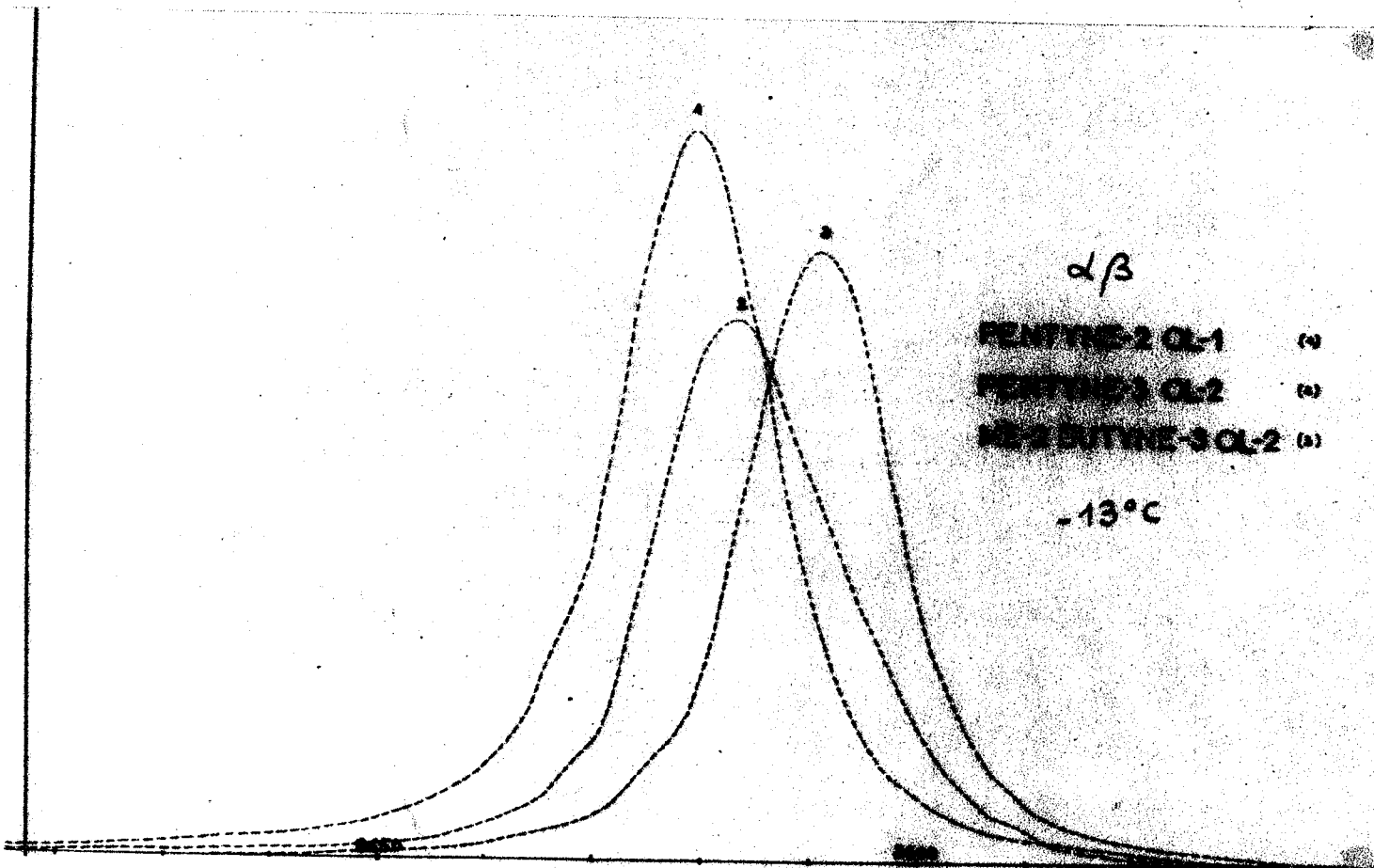
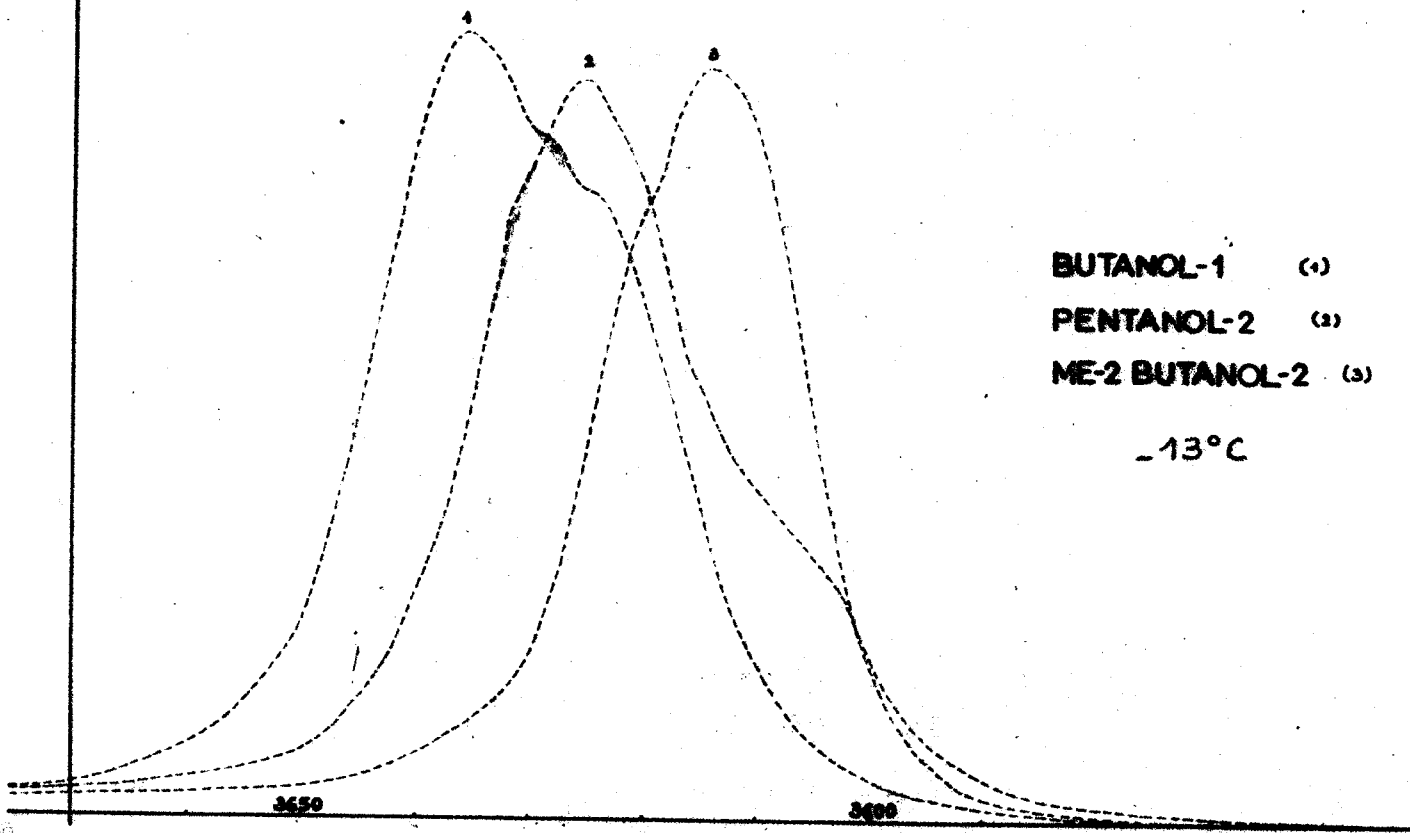
Tableau

Isomères de rotation des alcools saturés suivant la représentation de Newman

Alcools	I, 3640 $\text{cm}^{-1}$	II, 3626 $\text{cm}^{-1}$	III, 3617 $\text{cm}^{-1}$
Primaires			
Secondaires			
Tertiaires			

Bandes  $\nu(\text{O-H})$





### C H A P I T R E    I I I

---

#### Alcools acétyléniques aliphatiques

Sachant donc, d'une part, qu'il reste encore une incertitude quant au nombre de composants des alcools saturés (incertitude qui ne pourra être levée qu'avec une analyse faite dans des conditions irréprochables) et que, d'autre part, l'hypothèse de courbes symétriques répondant à l'équation de Lorentz n'est qu'une approximation, nous ne pouvons actuellement, avec les conditions expérimentales qui étaient les nôtres, que donner des indications utiles à la reconnaissance aisée des alcools acétyléniques et des résultats numériques sur les enthalpies qui semblent corrects (bien qu'entachés d'erreurs que nous avons chiffrées au moins approximativement).

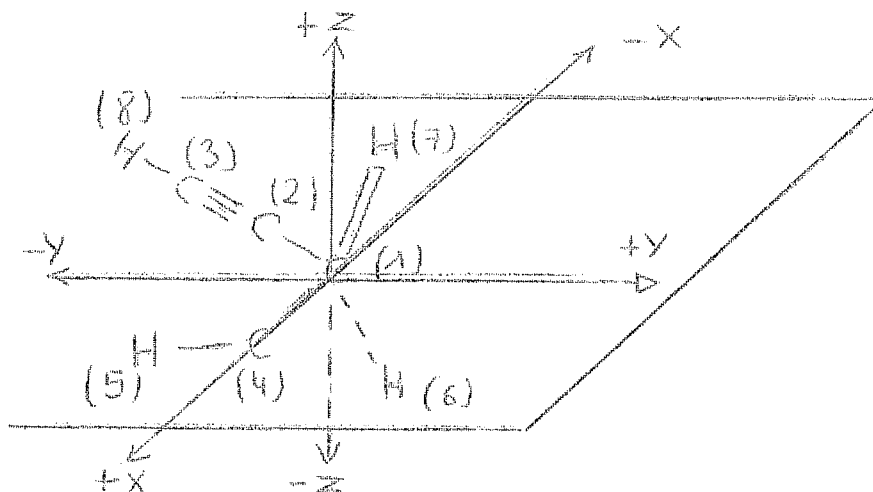
Nous procéderons en examinant successivement les alcools ayant l'insaturation en  $\alpha, \beta$  - puis en  $\beta, \gamma$  -; ensuite en  $\gamma, \delta$  -; et enfin en  $\delta, \epsilon$  -.



A - Alcools  $\alpha, \beta$  - acétyléniques .

On devine simplement une dissymétrie de la bande  $\nu$  (OH) vers les hautes fréquences pour les alcools primaires  $\alpha, \beta$  - acétyléniques, alors que la dissymétrie pour les alcools secondaires et tertiaires semble exister, pour la plupart, du coté des basses fréquences, mais la différence est très faible (\*). Une décomposition en deux ou plusieurs bandes semble alors aléatoire tant que l'on n'est pas certain de l'absence de parasites mineurs dont la surface pourrait être de l'ordre de 1 à 2 % de la surface totale.

Il nous semble nécessaire, dans ce cas, de procéder préalablement à des travaux théoriques (poursuivie actuellement au laboratoire par P.M.VAY). Dès à présent, si l'on se fie au recouvrement, il semble que la conformation plane de l'alcool propargylique suivante :



(\*) Les alcools  $\alpha, \beta$  -éthyléniques présentent aussi une légère dissymétrie de même sens, mais plus accentuée pour les premiers termes des primaires.

présente un fort recouvrement entre l'orbitale 1 s de l'hydrogène (5) du groupement hydroxyle et l'orbitale 2 s du carbone (2) (0,672) et un recouvrement moindre, mais encore important, entre l'orbitale 1 s de l'hydrogène (5) et l'orbitale 2 p<sub>x</sub> (dans le plan) du carbone (2) (0,425), alors que le recouvrement entre l'orbitale 1 s des hydrogènes (6) ou (7) et l'orbitale 2 s du carbone (2) est de 0,172.

Signalons que l'on a encore un certain recouvrement entre l'orbitale 1 s de l'hydrogène (5) et l'orbitale 2 s du carbone 3 (0,260).

De toute façon, le fait que les alcools  $\alpha, \beta$ -acétyléniques ont leur bande située entre les bandes libres des alcools saturés et les bandes liées intramoléculairement des alcools  $\beta, \gamma$ - et  $\gamma, \delta$ -acétyléniques indique une gêne de vibreur OH que nous nous efforçons de déterminer dans des travaux à venir.

B - Alcools  $\beta, \gamma$  - acétyléniques .

Nous avons choisi de décomposer les alcools suivants :

Butyne-3 ol-1 , Pentyne-4 ol-2 , Me-2 Pentyne-4 ol-2 .

Le pic lié de cette catégorie d'alcools est plus important que les pics libres (\*). La distance apparente à 20°C entre les deux massifs est d'à peu près  $36 \text{ cm}^{-1}$  (3636 - 3600) pour le butyne-3 ol-1 de  $35 \text{ cm}^{-1}$  (3627 - 3592) pour le pentyne-4 ol-2 et de  $34 \text{ cm}^{-1}$  (3616 - 1581) pour le Me-2 Pentyne-4 ol-2.

La différence entre ces intervalles de fréquences n'est pas significative si l'on considère que l'aspect général est seulement comparable, mais non pas identique.

Nous avons appliqué les deux méthodes de décomposition mises au point qui nous ont donné les résultats suivants pour l'enthalpie (la droite a été obtenue par lissage aux moindres carrés classique).

(\*) Les alcools éthyléniques présentent le phénomène inverse (voir schéma).

Cette différence de comportement peut s'interpréter par la symétrie de révolution et la plus grande richesse en électrons  $\pi$  du système acétylénique.

enthalpies des alcools  $\beta, \gamma$  - acétyléniques

Butyne-3 ol-1 :

1°/ "basculements" avec b moyen tiré de  $\frac{b_{1/4} + b_{1/2} + b_{3/4}}{3}$

$$-\Delta H = 1270 \pm 150 \text{ cal/mole}$$

2°/ "moindres carrés"

$$-\Delta H = 1120 \pm 70 \text{ cal/mole}$$

Pentyne-4 ol-2 :

1°/ basculements :  $-\Delta H = 1130 \pm 150 \text{ cal/mole}$

2°/ moindres carrés :  $-\Delta H = 1270 \pm 70 \text{ cal/mole}$

Me-2 Pentyne-4 ol-2 :

1°/ basculements :  $-\Delta H = 910 \pm 150 \text{ cal/mole}$

2°/ moindres carrés :  $-\Delta H = 1180 \pm 70 \text{ cal/mole}$

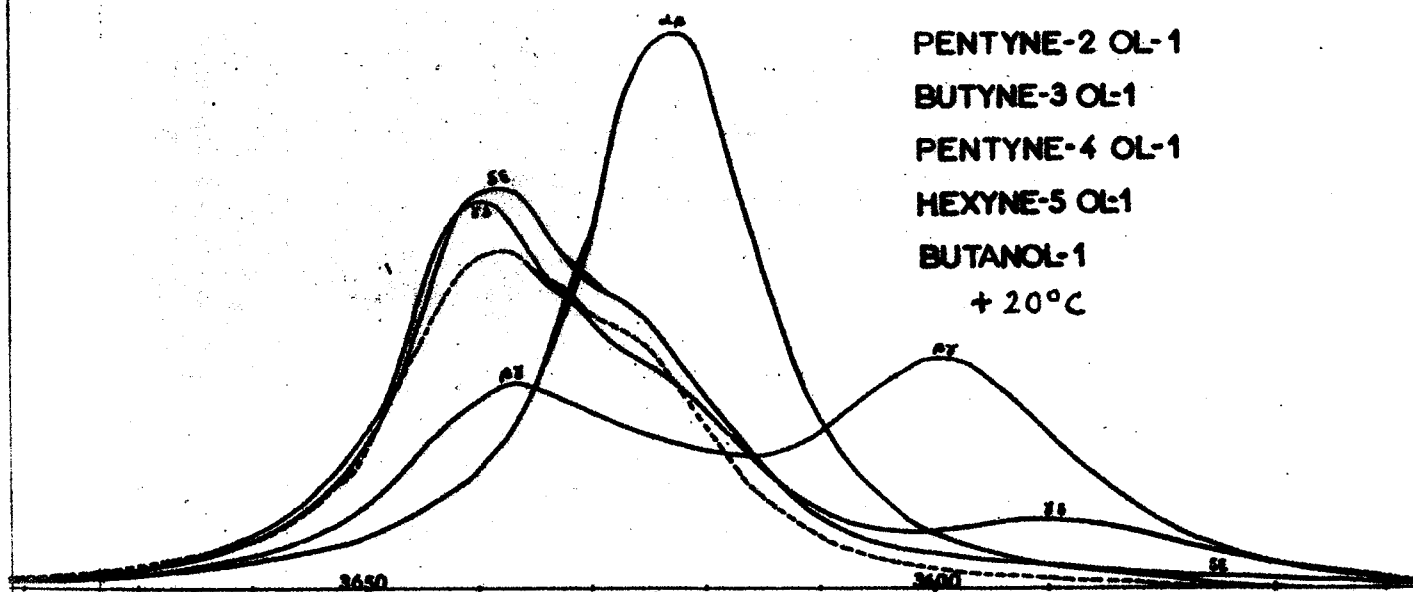
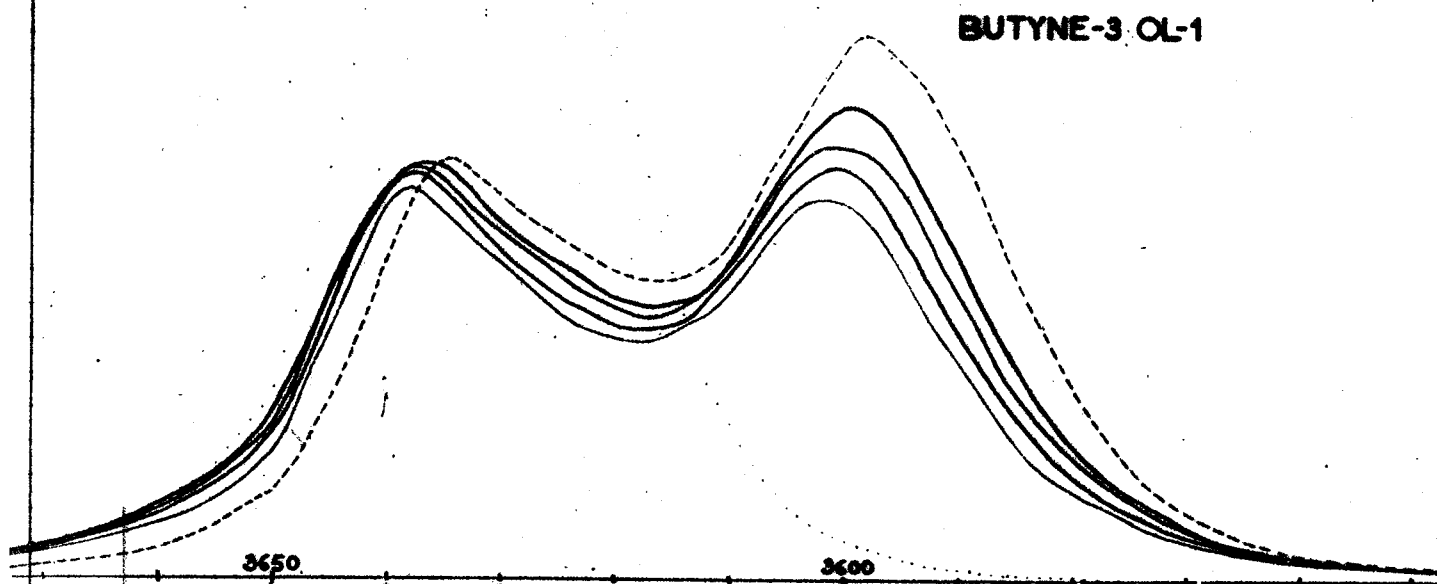
Nos résultats sont voisins de ceux obtenus pour les alcools  $\beta, \gamma$ -éthyléniques (\*).

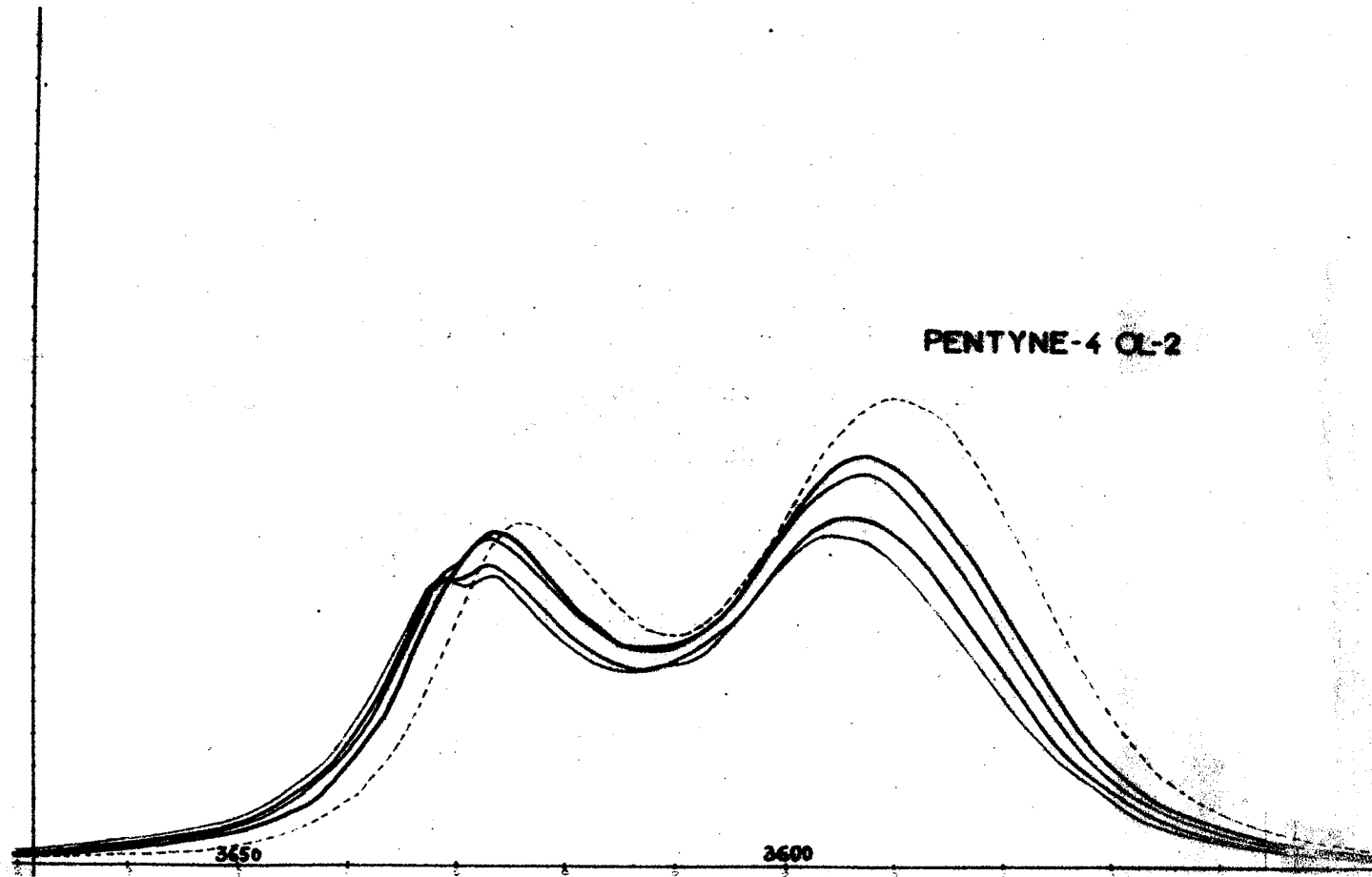
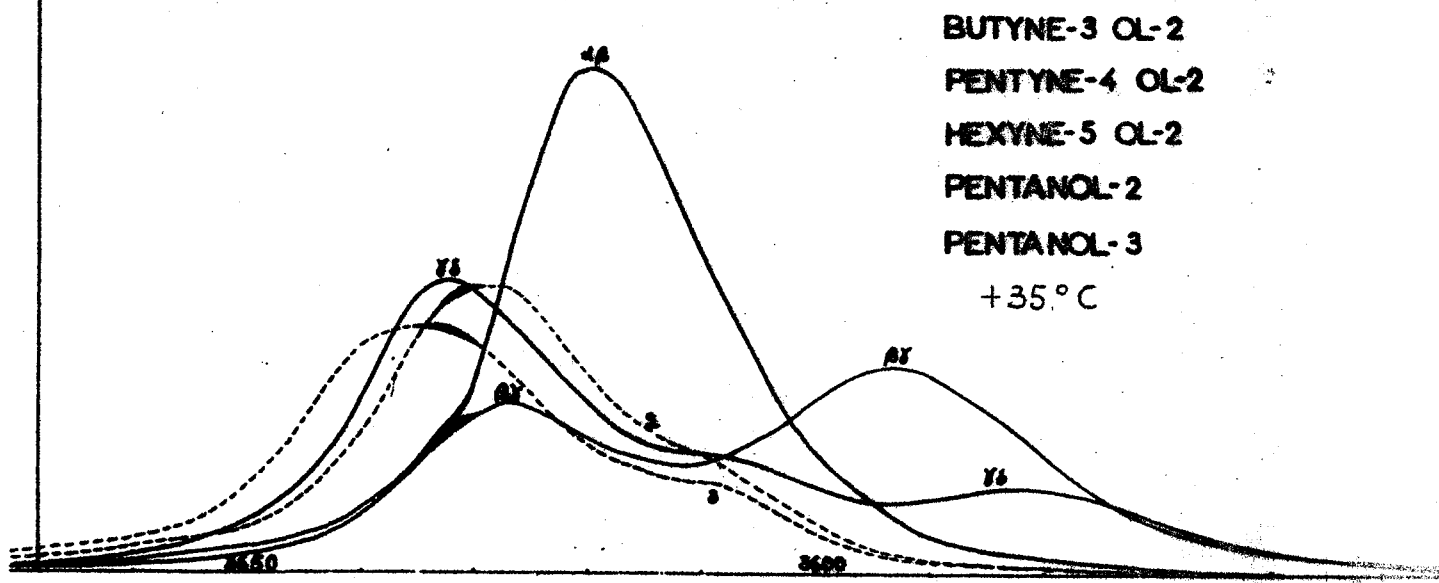
Les calculs effectués en considérant deux pics libres et un pic lié doivent être refaits, à notre avis, pour obtenir une précision plus grande en admettant l'existence supplémentaire d'un pic à  $3607 \text{ cm}^{-1}$  pour les alcools secondaires et peut-être d'un pic vers  $3632 \text{ cm}^{-1}$  pour les alcools primaires.

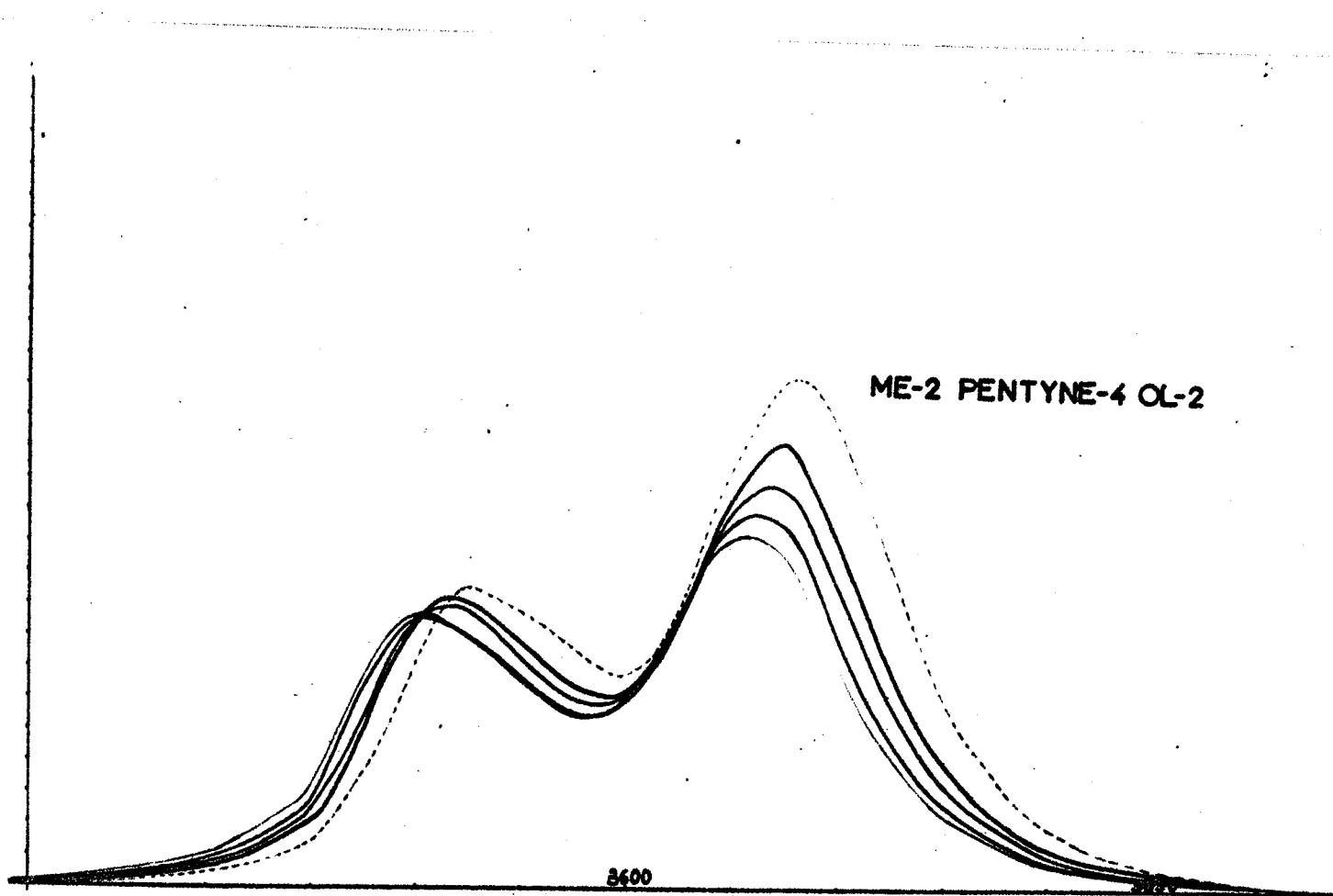
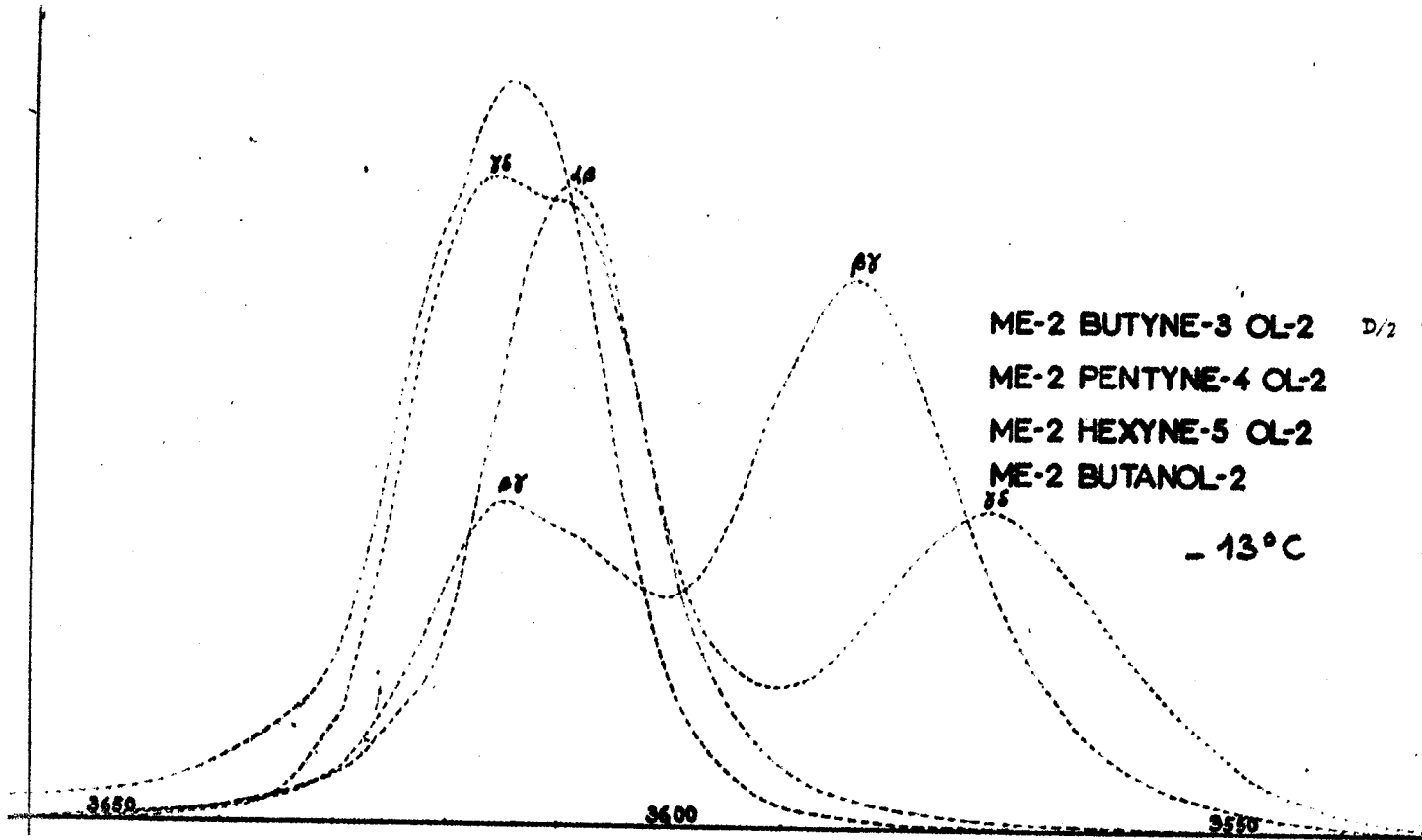
L'alcool tertiaire Me-2 Pentyne-4 ol-2 a été traité en supposant trois pics.

Nous avons trouvé deux pics libres vers  $3620$  et  $3611 \text{ cm}^{-1}$  et un pic lié situé vers  $3575 \text{ cm}^{-1}$ ; la convergence était correcte.

(\*) Les alcools acétyléniques, à notre connaissance, n'ont jamais été étudiés de ce point de vue.









C - Alcools  $\gamma, \delta$  -acétyléniques .

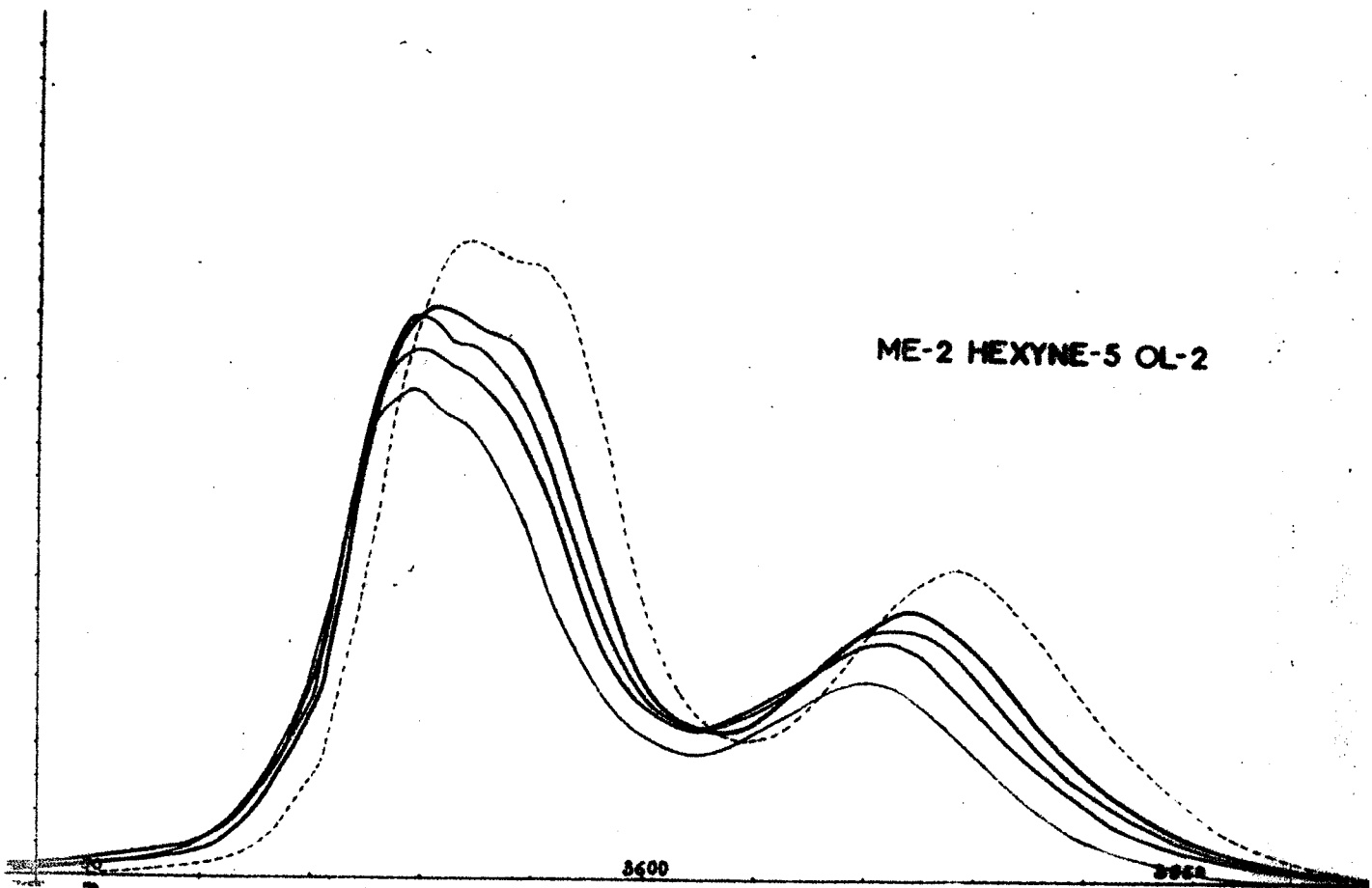
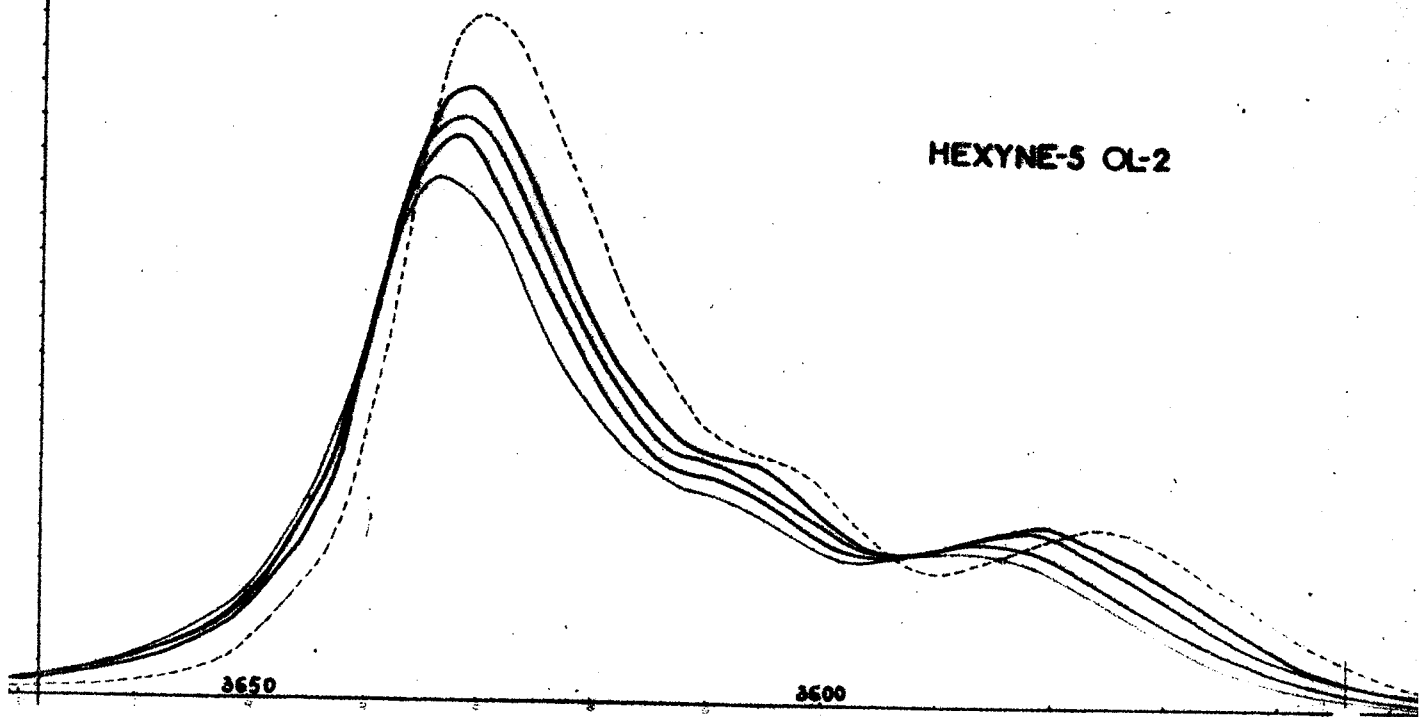
Des difficultés commencent à se faire jour avec cette catégorie d'alcools. Le pic lié est faible vis-à-vis des pics libres et, comme nous l'avons vu en III<sup>e</sup> partie, la précision des mesures devient capitale.

Nous ne pouvons produire actuellement, à notre avis, des mesures valables. Nous reprendrons cette étude en étudiant un plus grand nombre d'alcools  $\gamma, \delta$  -acétyléniques pour procéder à des recoupe-ments et effectuer des décompositions à 4 ou 5 composantes.

Signalons simplement que la méthode des basculements basée sur 3 pics donne systématiquement des valeurs de  $-\Delta H$  négatives. Seule la méthode aux moindres carrés donne des valeurs positives cependant trop faibles, à notre avis, car bien inférieures à 1.000 cal/mol.

Ainsi l'alcool tertiaire ( Me-2 hexyne-5 ol-2 ) traité en considé-rant trois pics donne 200 cal/mole .

De plus, nous constatons que le terme  $( \frac{\Delta S}{R} - \ln a )$ , des alcools  $\gamma, \delta$  -acétyléniques, est deux fois plus faible ( $\neq - 0,7$ ) que celui des alcools  $\beta, \gamma$  -acétyléniques ( $\neq - 1,40$ ).



D - Alcool  $\zeta, \xi$  - acétylénique .

A première vue cet alcool (Hexyne-5 ol-1 courbe en III<sup>e</sup> partie) ne présente plus d'isomère lié. Il n'y a aucune raison cependant pour qu'il en soit ainsi car, malgré le grand nombre d'isomères de rotation, la probabilité d'interaction OH ...  $\pi$  ne peut être faible au point de rendre le pic lié d'une grandeur semblable à celle du bruit de fond.

Mais, si nous supposons la seule présence du massif libre, alors qu'il reste effectivement un résidu de pic lié qui épaissit un peu l'aile "basse fréquence" de cet alcool, nous nous retrouvons dans le cas de simulation ou nous imposons un parasite symétrique que nous n'incluons pas dans le travail de décomposition en bandes (III<sup>e</sup> partie).

Une méthode aux moindres carrés tient compte, malgré tout, de ce pic à travers les données de la zone influencée et le résultat des calculs montrent des anomalies dans la convergence. On arrive ainsi, en considérant le rapport  $\frac{\text{pic haute fréquence}}{\text{pic basse fréquence}}$  à une enthalpie de 1820 cal/mole.

Si, par contre, on restreint les données de façon à n'inclure que la "moitié" de la zone influencée par le pic lié ( $40 \text{ cm}^{-1}$  en moins) on arrive à une enthalpie de 980 cal/mole.

Les chiffres sont d'autant plus aberrants que, avec le rapport utilisé, nous devrions avoir des rapports d'aire qui augmentent avec la température si l'on considère que le pic à haute fréquence, le plus énergétique, doit être favorisé par une élévation de température. Or, il n'en est rien, puisque nous trouvons  $-\Delta H > 0$ .

Les mesures expérimentales, pour cette catégorie d'alcools, doivent être reprises dans des conditions opératoires proches de la perfection pour établir, en fait, le rapport  $\frac{\text{pic lié résiduel}}{\text{pics libres}}$  qui doit donner un  $-\Delta H < 0$ .



A N N E X E



- P R E P A R A T I O N S -

---

Cette partie traite de la synthèse et de la purification rigoureuse des alcools acétyléniques. Signalons, pour mémoire, la purification de dix alcools saturés aliphatiques et de quelques alcools éthyléniques aliphatiques pris comme point de comparaison.





## I - GENERALITES -

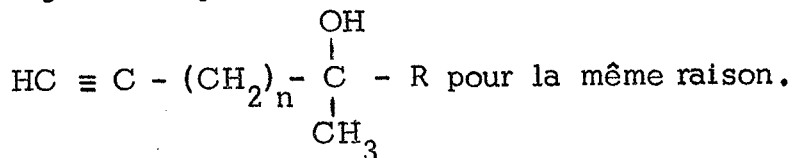
### Synthèses :

Les méthodes de synthèse des vingt-trois alcools acétyléniques aliphatiques utilisées dans ce travail sont connues.

Certaines de ces synthèses sont cependant fastidieuses et de rendement médiocre. Il en résulte des variations nombreuses dans les modes opératoires de la littérature.

La synthèse des alcools n'étant pas, ici, un but en soi, nous avons choisi la voie des magnésiens de GRIGNARD parcequ'universellement connue et éprouvée et la voie des dérivés sodés dans l'ammoniac liquide pour sa facilité d'emploi et le peu de produits secondaires obtenus.

Nous faisons remarquer que les alcools ont été choisis de façon à être comparables entre eux. Pour les trois classes d'alcools, la chaîne saturée reliant la fonction hydroxyle à la triple liaison a été choisie linéaire pour ne pas introduire d'effet stérique supplémentaire (effet "gem-dialkyle"). Les alcools tertiaires sont tous du type



### Purifications :

Si les synthèses sont parfois longues et de rendement médiocre, les purifications sont toujours longues et difficiles car l'obtention de produits rigoureusement purs impose des précautions inhabituelles en synthèse courante.

Ainsi, pour avoir 5 cm<sup>3</sup> de Butyne-3 ol-1 ultra-pur et anhydre, les opérations ont duré une douzaine de jours, synthèse comprise.

Les alcools acétyléniques ont une grande affinité pour l'eau, encore plus que les alcools éthyléniques et saturés. Les agents desséchants habituels ne suffisent pas à enlever les dernières traces d'eau qui faussent l'étude infrarouge.

Pour cette raison, les purifications successives et toutes les manipulations, y compris l'enregistrement du spectre infrarouge, doivent être effectuées de façon à proscrire toute présence d'eau.

Aussi, la prépurification sur colonne à bande tournante de puissance moyenne doit se faire sous atmosphère de gaz inerte rigoureusement sec, sous vide partiel et en milieu parfaitement neutralisé pour éviter la deshydratation, même légère, des alcools.

La purification finale par chromatographie en phase gazeuse demande des précautions analogues.

Le produit ainsi obtenu, s'il n'est pas utilisé immédiatement, doit être mis en ampoule scellée, sous atmosphère d'azote sec. Les pesées et les dilutions seront effectuées, si possible, dans une boîte à gants.

Les fioles jaugées à bouchon rodé ne doivent pas être considérées comme hermétiques : au bout de peu de temps, il se développe dans l'infrarouge, des bandes de l'eau qui nuisent à l'interprétation des spectres. Il en est de même pour les cuves, à bouchon rodé, de spectrographie. En cas d'attente, les récipients resteront en milieu sec.

L'absorption d'eau par le solvant pur (C Cl<sub>4</sub> séché sur perchlorate de magnésium) ou par la solution, impose, même avec un spec-

trographe infrarouge à double faisceau, de préparer simultanément les cuves "échantillon" et "référence" pour éviter l'apparition d'une dépression (ou d'un pic) correspondant à l'eau et bien visible vers  $3710 \text{ cm}^{-1}$

Si toutes ces précautions sont réunies, on peut espérer des spectres infrarouges où la bande mineure de l'eau vers  $3620 \text{ cm}^{-1}$  ne gênera plus la décomposition en bandes permettant l'étude des isomères de rotation de la bande  $\nu_{\text{OH}}$  libre. Nous avons montré, par ailleurs, que sa présence, jugée parfois négligeable, perturbe cependant les résultats.

La distillation, sur colonne à bande tournante assurant environ douze plateaux théoriques, est contrôlée par chromatographie gazeuse analytique à grande puissance (Perkin-Elmer 226 à ionisation de flamme).

La meilleure fraction de coeur est passée en chromatographie préparative à détection thermique (Aerograph : Autoprep A 700) pour éliminer, s'il y a lieu, les dernières impuretés organiques et pour enlever systématiquement les dernières traces d'eau.

Au cours de la purification chromatographique, les températures des diverses parties de l'appareillage doivent être choisies minutieusement pour éviter la décomposition des alcools : le bloc d'injection en métal provoque, en effet, un phénomène de dégradation dont l'intensité est en fonction directe de la température. Ceci explique que nous ayons limité systématiquement le poids moléculaire de nos alcools de façon à ne devoir jamais dépasser une température de  $170^\circ\text{C}$ .

Les alcools, ainsi obtenus, sont des liquides incolores à odeur plutôt agréable, excepté les tout premiers termes de chaque série. Les alcools tertiaires ont le parfum le plus agréable.

La conservation est parfaite en ampoule scellée, sous azote, même à la température ambiante pour les fractions rigoureusement pures et ce pendant près de trois ans. Par contre, les fractions contenant des traces d'impuretés jaunissent au bout de quelques mois, tout en donnant des chromatogrammes apparemment aussi valables.

Ces alcools sont parfaitement caractérisés par leur spectre infrarouge ( 2,5 à 40  $\mu$  ).

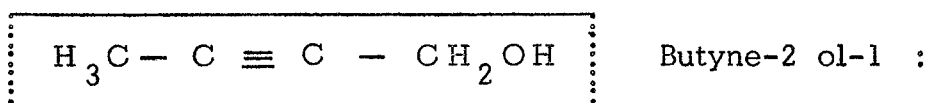
Les indices de réfraction et les points d'ébullition concordent valablement avec ceux de la littérature.

Une liste chronologique des indices de réfraction de la littérature, établie pour chaque alcool, indique en général ( sauf pour le butyne-2 ol-1 ) un abaissement des valeurs de ces mesures dû, sans aucun doute, aux perfectionnements des procédés de purification.

## II - PREPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES ACÉTYLÉNIQUES ALIPHATIQUES .

Mis à part l'alcool propargylique commercial, l'hexyne-2 ol-1 et l'octyne-2 ol-1 préparés antérieurement au laboratoire, les alcools ont été synthétisés de la façon suivante :

### Alcools primaires $\alpha, \beta$ -acétyléniques :



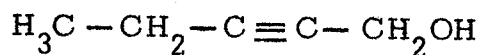
D'après la méthode de TCHAO YIN LAI ( 49 ).

Debromhydratation du dibromo-1,2 propane suivie de l'action du bromure d'éthyl-magnésium sur le propyne ainsi formé. Le bromure de propyne-1 yl-magnésium obtenu est additionné sur le méthanal provenant de la dépolymérisation thermique du trioxyméthylène.

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20}$	= 1,4497	137°-140°	1931	( 50 )
$n_D^{20}$	= 1,45295	142,7°-142,9°	1950	( 51 )
$n_D^{25}$	= 1,4520	87°-88°/100 mm	1950	( 52 )
$n_D^{20}$	= 1,4550	55°/8 mm	1955	( 53 )
$n_D^{20}$	= 1,4524	70°/45 mm	1964	

Le dernier indice de chaque liste est toujours la valeur observée pour nos produits.

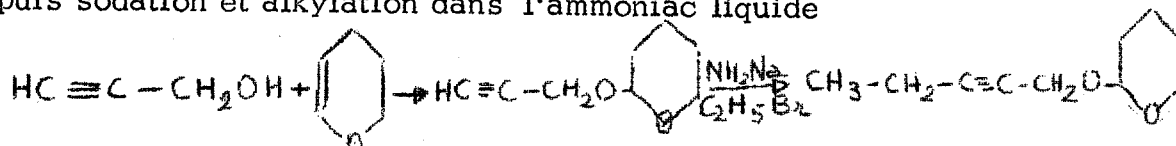
Autres références : ( 54 à 56 )



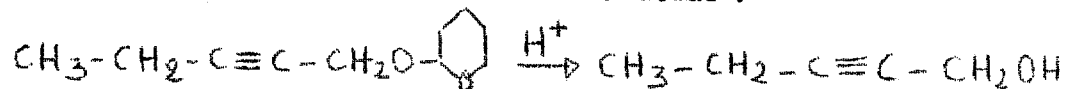
Pentyne-2 ol-1 :

D'après la méthode de J.M. CONIA ( 57 ).

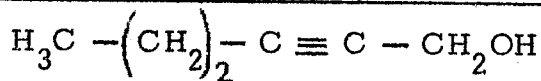
Blocage de l'hydroxyle de l'alcool propargylique par le dihydropyranne  
puis sodation et alkylation dans l'ammoniac liquide



hydrolyse du composé d'addition en milieu acide :

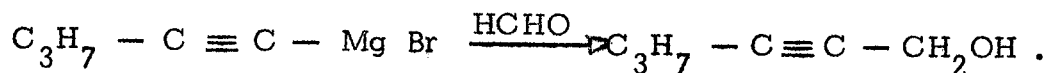


indices	P.E.	année	références
$n_D^{19} = 1,4535$	81-82°/54mm	1933	( 49 )
$n_D^{20} = 1,45195$	154-154,2°	1950	( 51 )
$n_D^{20} = 1,4503$	61-62°/15mm	1955	( 57 )
$n_D^{20} = 1,4503$	51°/9mm	1964	



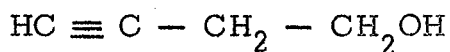
Hexyne-2 ol-1 :

Préparé au laboratoire par Y.ARMAND ( 58 ) selon le principe de  
TCHAO YIN LAÏ ( 49 ) :



	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20}$	= 1,45345	67,5-67,5/10mm	1950	( 51 )
$n_D^{17}$	= 1,4539	72-74/15mm	1955	( 57 )
$n_D^{20}$	= 1,4546	83/28mm	1962	( 58 )
$n_D^{20}$	= 1,4515	89/28	1964	

Alcools primaires  $\beta, \gamma$  - acétyléniques.



Butyne-3 ol-1 :

Préparer cet alcool présente des difficultés certaines.

Ce produit et ses homologues disubstitués sont obtenus généralement à partir de l'oxiranne (oxyde d'éthylène) que l'on fait réagir, soit sur le magnésien acétylénique, soit sur l'hydrocarbure acétylénique sodé avec, fréquemment, comme solvant, l'ammoniac liquide.

Le premier terme de la série absorbe extraordinairement l'eau et nécessite des précautions spéciales dont rend compte le grand nombre de variantes opératoires de la littérature.

Nous donnons donc, en détail, notre méthode :

Deux moles d'éthynyl-sodium sont obtenues dans l'ammoniac liquide saturé d'acétylène sec par un débit permanent qui sera maintenu jusqu'à la phase finale pour assurer, entre autre, une légère surpression. Au bout de quatre heures on ajoute l'oxyde d'éthylène (refroidi dans une



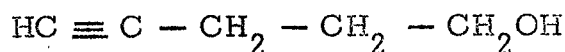
ampoule à brome à double paroi avec ammoniac liquide) avec un excès de 15 %. On laisse en agitation pendant quinze heures sous débit faible d'azote sec. Le liquide restant est traité avec une suspension de chlorure d'ammonium dans l'alcool absolu. Le produit obtenu doit être centrifugé.

L'acidification, très longue, s'effectue à l'acide chlorhydrique gazeux sec. Il se forme une bouillie épaisse que l'on centrifuge. On poursuit par une neutralisation au carbonate de sodium anhydre. Une nouvelle centrifugation donne un liquide limpide jaune clair. La distillation préliminaire sur colonne Vigreux enlève une grande partie de l'alcool éthylique. La distillation suivante, sur colonne à bande tournante, enlève l'alcool éthylique restant avec de l'eau et des produits secondaires.

Une fraction de point d'ébullition 125-131°/760 contenant deux impuretés ( 5 % ) est purifiée sur chromatographe préparatif (Autoprep A 700). La colonne adoptée est à remplissage chromosorb W imprégné de 30 % de S.E.30, diamètre 3/8 pouce, 20 pieds de long : injection 170°C, colonne 120°C, gaz = Hélium = 180 cm<sup>3</sup>/minute. On ne prélève que la partie centrale du pic. Les cinq cm<sup>3</sup> obtenus sont mis immédiatement en ampoule, sous azoté.

indices	P. E.	année	références
$n_D^{20} = 1,4410$	50°/28cm	1942	( 59 )
$n_D^{20} = 1,4409$	128°,9	1945	( 60 )
$n_D^{18} = 1,4650$	80°/11mm	1951	( 61 )
$n_D^{20} = 1,4363$	127°/760 131°	1964	

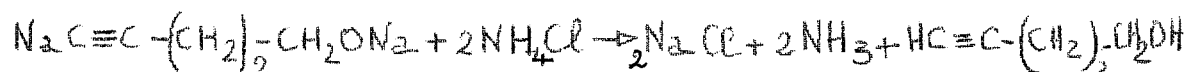
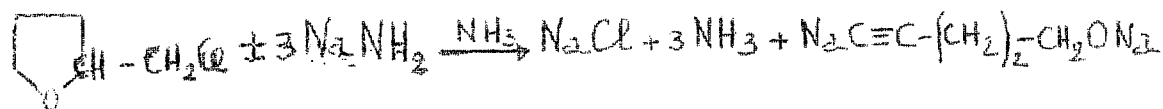
Autres références ( 62 à 68 )

Alcools primaires  $\gamma, \delta$  - acétyléniques.

Pentyne-4 ol-1 :

D'après la méthode de E.R.H. JONES, G. EGLINTON et M.C. WHITING ( 69 ).

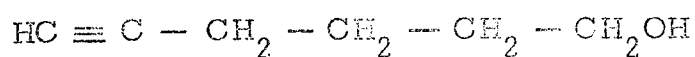
Action de l'amidure de sodium, dans l'ammoniac liquide, sur le chlorure de tétrahydrofurfuryle ( 70 ) préparé à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique ( 71 ) :



	indices	P.E.	année	références
$n_D^{22,5} =$	1,4450	154-155°	1932	( 72 )
$n_D^{19} =$	1,4432	154-155°	1950	( 73 )
$n_D^{19} =$	1,4451	64-65/16mm	1952	( 69 )
$n_D^{15} =$	1,4464	77/37		
$n_D^{20} =$	1,4414	154/760	1954	( 74 )
$n_D^{20} =$	1,4439	49/8	1964	

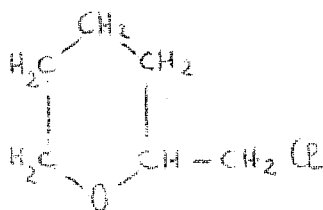
N.B. - l'odeur piquante disparaît au fur et à mesure des purifications.

Alcools primaires  $\delta, \epsilon$  - acétyléniques .



Hexyne-5 ol-1 .

Le principe est identique à celui utilisé pour le pentyne-4 ol-1, mais avec, comme produit de départ, le chloro méthyl-2 tétrahydropyranne :



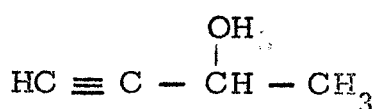
	indices	P.E.	année	références
$n_D^{16} =$	1,4510	75/16	1952	(69)
$n_D^{20} =$	1,4502	73-75/15	1956	(75)
$n_D^{20} =$	1,4478	64/8	1964	

### III - PREPARATION DES ALCOOLS SECONDAIRES ACETYLENIQUES ALIPHATIQUES.

Deux alcools avaient déjà été préparés au laboratoire :

le diméthyl-5,5 hexyne-3 ol-2 ( 76) et le diméthyl-6,6 heptyne-3 ol-2 par M. MONTAGNÉ ( thèse à paraître ).

#### Alcools secondaires $\alpha, \beta$ -acétyléniques.

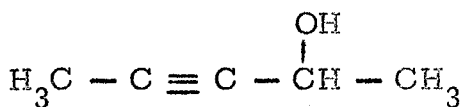


Butyne-3 ol-2 :

Réaction de l'éthanal sur l'éthynyl-sodium, dans l'ammoniac liquide.

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20} =$	1,4265	10,65-107,5	1926	( 77)
$n_D^{20} =$	1,4256	46/50	1942	( 59)
$n_D^{20} =$	1,426	66-67/150	1956	( 78)
$n_D^{20} =$	1,4249	45/90	1964	

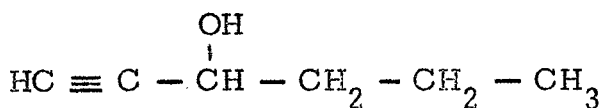
autres références ( 79 80 )



Pentyne-3 ol-2 :

Action du bromure de propyne-1 yl- magnésium ( cf. synthèse butyne-2 ol-1 ) sur l'éthanal.

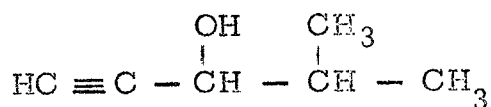
	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20} =$	1,4472	50-51/14	1910	(81)
$n_D^{20} =$	1,447	136-138	1956	(78)
$n_D^{20} =$	1,4465	82/80	1957	(76)
$n_D^{20} =$	1,4448	76/60	1964	



Hexyne-1 ol-3 :

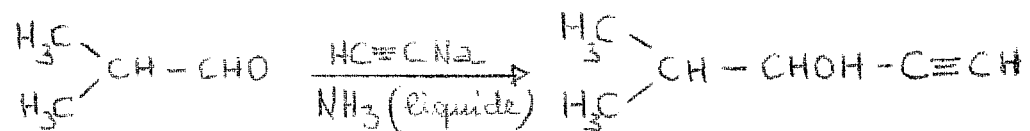
Synthèse : cf. Butyne-3 ol-2 .

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{16,5} =$	1,4382	89/100	1946	(82)
$n_D^{20} =$	1,4343	84,5/79	1964	



Me-4 pentyne-1 ol-3 :

Synthèse : idem supra.

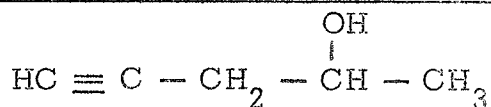


$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4335$$

79/80

1964

Alcools secondaires  $\beta, \gamma$  - acétyléniques .

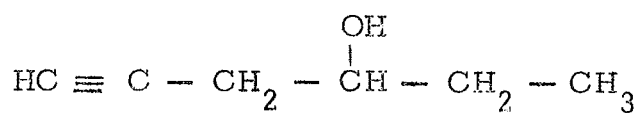


Pentyne-4 ol-2 :

Méthode calquée sur celle des alcools primaires  $\beta, \gamma$  acétyléniques :  
 Action de l'oxyde de propylène sur l'éthynyl-sodium, dans l'ammoniac  
 liquide, selon le mode opératoire de L.J.HAYNES et E.R.H.JONES ( 83 )  
 préféré à celui de H.B.HENBEST , E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS ( 84 )  
 utilisant la réaction de Reformatsky (obtention d'une certaine proportion  
 d'allène ).

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{25} =$	1,4225	125-130	1938	( 85 )
$n_D^{16} =$	1,4406	74,6/100	1946	( 83 )
$n_D^{20} =$	1,4368	72,5-73,5/100	1958	( 86 )
$n_D^{22} =$	1,4385	78-79/110	1959	( 87 )
$n_D^{20} =$	1,4396	66/65	1963	( 58 )
$n_D^{20} =$	1,4360	70/65	1964	

autres méthodes ( 88 )



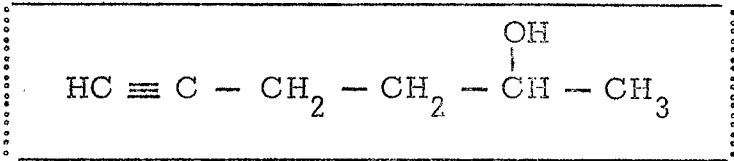
Hexyne-5 ol-3 :

Action du bromure de propargyl-magnésium sur le propanal.

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20} = 1,4445$		71-72/50	1957	(86)
$n_D^{20} = 1,4437$		58-59/25	1957	(89)
$n_D^{20} = 1,4427$		75/60	1964	



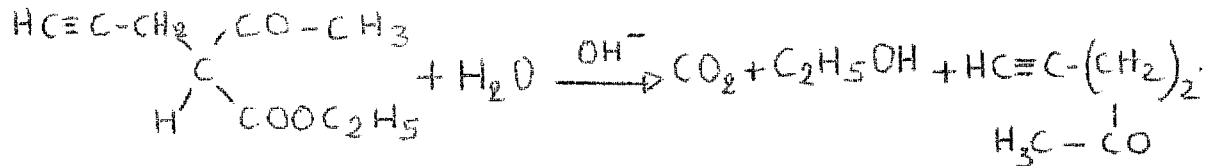
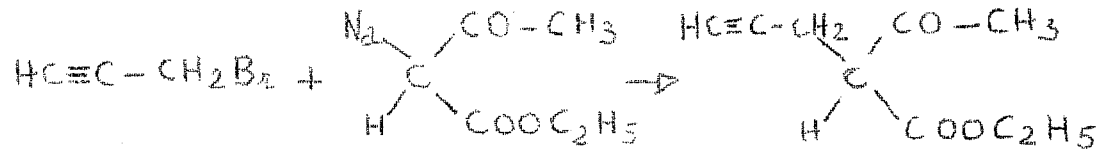
Alcools secondaires  $\gamma, \delta$  - acétyléniques.



Hexyne-5 ol-2 :

M.GAUDEMAR ( 90) signale l'action normale du bromure de propargyle sur l'acétyl-acétate d'éthyle et souligne qu'il n'a pu mettre en évidence l'isomérisation du groupe propargyle en groupe allenyle.

Ce moyen a été utilisé en appliquant le mode opératoire de J.COLONGE et R.GELIN (74) au bromure de propargyle :

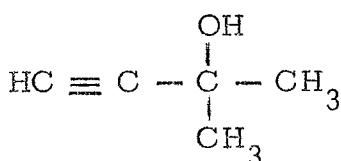


et réduction de l'hexyne-5 one-2 par l'isopropylate d'aluminium pour avoir l'alcool désiré.

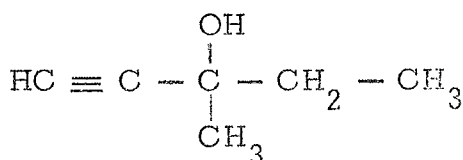
	indices	P.E.	année	références
$n_D^{20} =$	1,4426	152/760	1954	(74)
$n_D^{20} =$	1,4409	66/20	1964	

IV - PREPARATION DES ALCOOLS TERTIAIRES ACETYLENIQUES ALIPHATIQUESAlcools tertiaires  $\alpha, \beta$  - acétyléniques.

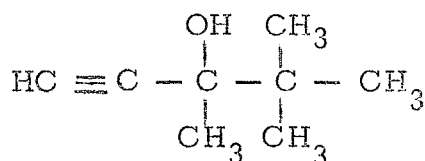
Les deux premiers termes utilisés sont commerciaux, les autres avaient été fabriqués au laboratoire.



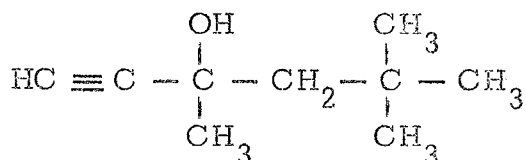
Méthyl-2 butyne-3 ol-2 (diméthyl-éthynyl carbinol)



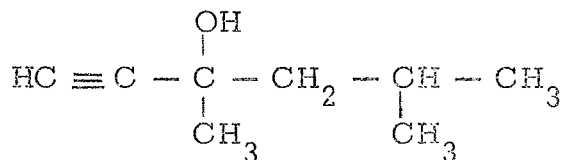
Méthyl-3 pentyne-1 ol-3 (Méthyl -éthyl-éthynyl carbinol)



triméthyl-3,4,4 pentyne-1 ol-3 (Méthyl-tertiobutyéthynyl-carbinol)

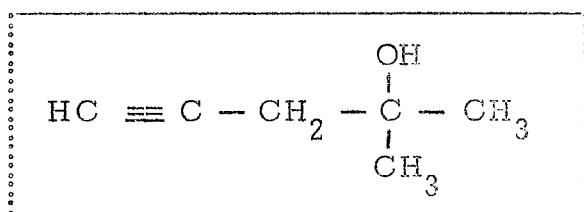


triméthyl-3,5,5 hexyne-1 ol-3 (Méthyl-néopentyl-éthynyl carbinol)



diméthyl-3,5 hexyne-1 ol-3 (Méthyl-isobutéthynyl carbinol)

Alcools tertiaires  $\beta, \gamma$  - acétyléniques.

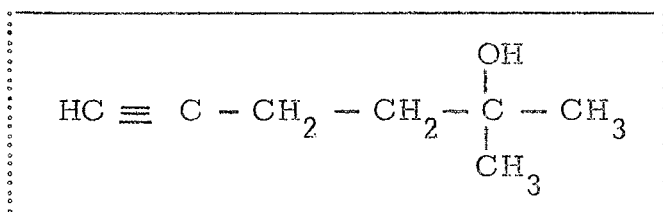


Méthyl-2 pentyne-4 ol-2 :

Action du bromure de propargyl-magnésium sur l'acétone.

	indices	P.E.	année	références
$n_D^{21} =$	1,4381	124-127/750	1949	(84)
$n_D^{18} =$	1,4380	58-59/50		
$n_D^{13} =$	1,438	124/760	1956	(78)
$n_D^{20} =$	1,4383	127/760	1963	(91)
$n_D^{20} =$	1,4354	74,5/110	1964	

Alcools tertiaires  $\gamma, \delta$  - acétyléniques.



Méthyl-2 hexyne-5 ol-2

Méthode utilisée par J.COLONGE et R.GELIN (74) :

addition de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'hexyne-5 one-2 obtenue comme étape de l'hexyne-5 ol-2 suivie d'hydrolyse en milieu acide dilué.

	indice	P.E.	année	référence
$n_D^{20} =$	1,4447	67/20	1954	(74)
$n_D^{20} =$	1,4436	66°/19,5	1964	

## C O N C L U S I O N S

---

Au cours de cette étude, nous pensons avoir mis en évidence quelques-unes des nombreuses difficultés théoriques et pratiques qui limitent actuellement la portée des résultats quantitatifs tirés des spectres infrarouges des alcools.

La complexité du problème oblige des chercheurs spécialisés à se réunir en équipes destinées à exploiter rationnellement la masse de données fournie par la spectrométrie en général. C'est ainsi que s'est fait jour la notion de spectrométrie entièrement automatique depuis l'enregistrement jusqu'au dépouillement inclus.

La spectrophotométrie infrarouge est irremplaçable en ce qui concerne, en particulier, "la liaison hydrogène intramoléculaire" qui impose justement, de par sa faible énergie, l'utilisation intégrale des informations spectrales, malheureusement perturbées par des erreurs systématiques et statistiques.

Nous plaçons nos espoirs dans un appareillage hautement spécialisé, pratiquement construit pour le problème à analyser, et relié directement aux mémoires d'un ordinateur tel l'I.B.M. 7044.

Nous espérons que les difficultés que nous avons soulignées, sans en résoudre parfaitement aucune, loin de décourager les chercheurs, les contraindront au contraire à collaborer étroitement.

Nous sommes conscients d'avoir simplement dressé quelques garde-fous à l'usage des débutants désireux d'explorer ce domaine bâti, parfois, en trop grande hâte avec des moyens insuffisants.



— BIBLIOGRAPHIE —

---

- ( 1 ) A.W.BAKER : Appl. Opt. 4 ( 1965 ) 321
- ( 2 ) R.N.JONES , R.VENKATARAGHAVAN et J.W.HOPKINS : Spectrochim. Acta 23  
( 1967 ) 925-58
- ( 3 ) J.J.FOX et A.E. MARTIN : Proc. Roy. Soc. A, 174 , ( 1939 ) 234
- ( 4 ) E.B. WILSON Jr et A.J. WELLS : J. Chem. Phys. 14 ( 1946 ) 578
- ( 5 ) D.G. BOURGIN : Phys. Rev. 29 ( 1927 ) 794
- ( 6 ) D.A. RAMSAY : J. amer. chem. Soc. 74 ( 1952 ) 72
- ( 7 ) A. CABANA et C. SANDORFY : Spectrochim. Acta 16 ( 1960 ) 335
- ( 8 ) H.A. LORENTZ : Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. 8 ( 1906 ) 591
- ( 9 ) J.H. VAN VLECK et V.F. WEISSKOPF : Revs. Modern Phys. 17 ( 1945 ) 227
- ( 10 ) Yu . P. TSYASHCHENKO : (traduction anglaise) Opt. and Spec.9 ( 1961 ) 101
- ( 11 ) S.G. RAUTIAN : (traduction anglaise) Soviet Physics Uspekhi 1 ( 1958 ) 245
- ( 12 ) L.A. GRIBOV et V.N. SMIRNOV : (traduction anglaise) Soviet Physics  
Uspekhi 1 ( 1962 ) 918
- ( 13 ) K.S. SESHADRI et R.N. JONES : Spectrochim. Acta 19 ( 1963 ) 1013
- ( 14 ) P.M. DUFFIEUX et G. LANSRAUX : Revue d'Optique 24 ( 1945 ) 151
- ( 15 ) Lord RAYLEIGH : Sc. papers, I, p.135. Phil.mag., 42 ( 1871 ) 441
- ( 16 ) S. BRODERSEN : J. Opt. Soc. amer. 44 ( 1954 ) 22
- ( 17 ) H.C. VAN de HULST et J.J.M. REESINK : Bull. Astronom. Inst. Ned. 11  
( 1947 ) 121
- ( 18 ) K.S. SESHADRI et R.N.JONES : Spectrochim. Acta 19 ( 1963 ) 1049

- ( 19 ) R.N. JONES , K.S. SESHADRI et J.W. HOPKINS : Can. J. Chem 40  
( 1962 ) 334
- ( 20 ) R.A. RUSSEL et H.W. THOMPSON : Spectrochim. Acta 9 ( 1957 ) 133
- ( 21 ) J. MORCILLO, J. HERRANZ et M.J. DE LA CRUZ : Spectrochim. Acta 15  
( 1959 ) 497
- ( 22 ) I. V. PEISAKHSON : (traduction anglaise) Opt. and Spec. 8 ( 1960 ) 57
- ( 23 ) D.N. SHCHEPKIN : (traduction anglaise) Opt. and Spec. 8 ( 1960 ) 58
- ( 24 ) K. LEVENBERG : Quart.Appl. Mathematics 2 ( 1944 ) 164
- ( 25 ) C.R. EDDY : J. Chem. Phys. (1963) 1032
- ( 26 ) Y.ARMAND et P.ARNAUD : Ann. Chim. 9 ( 1964 ) 433
- ( 27 ) M. ŌKI et H. IWAMURA : Bull. chem. Soc. Japan 32 ( 1959 ) 567
- ( 28 ) M. ŌKI et H. IWAMURA : Bull. chem. Soc. Japan 33 ( 1960 ) 1600
- ( 29 ) P. VON R. SCHLEYER, D.S. TRIFAN et R. BACSKAI : J. amer. chem. Soc. 80  
( 1958 ) 6691
- ( 30 ) A.W. BAKER, H.O. KERLINGER et A.T. SHULGIN : Spectrochim. Acta 20  
( 1964 ) 1477
- ( 31 ) F.S. BRACKETT : J. opt. Soc. Amer. 50 ( 1960 ) 1193
- ( 32 ) J.U. WHITE et M.D. LISTON : J. opt. Soc. Amer. 40 ( 1950 ) 29
- ( 33 ) H. GERSHINOWITZ et E.B. WILSON Jr : J. Chem. Phys. 6 ( 1938 ) 187
- ( 34 ) T.D. FLYNN, R.L. WERNER et B.M. GRAHAM : Austral. J. chem. 12  
( 1959 ) 575
- ( 35 ) D. PAPOUŠEK et J. PLÍVA : Coll. Czechos. Chem. Com. 30 ( 1965 ) 3007
- ( 36 ) P.J. KRUEGER et H.D. METTEE : Can. J. chem. 42 ( 1964 ) 347
- ( 37 ) M. ŌKI et H. IWAMURA : Bull. chem. Soc. Japan 32 ( 1959 ) 950
- ( 38 ) J. ERRERA, R. GASPART et H. SACK : J. Chem. Phys. 8 ( 1940 ) 63

- ( 39 ) Z. YOSHIDA et E. ŌSAWA : J. amer. chem. Soc. 87 ( 1965 ) 1467
- ( 40 ) R.E. RICHARDS : Trans. Faraday Soc. 44 ( 1948 ) 40
- ( 41 ) G.M. BARROW : J. Phys. Chem. 59 ( 1955 ) 1129
- ( 42 ) M. St. C. FLETT : Spectrochim. Acta 10 ( 1957 ) 21
- ( 43 ) R.M. BADGER et S.H. BAUER : J. Chem. Phys. 4 ( 1936 ) 711
- ( 44 ) R. PICCOLINI et S. WINSTEIN : Tetrahedron Letters 13 ( 1959 ) 4
- ( 45 ) E.L. SAIER, L.R. COUSINS et M.R. BASILA : J. Chem. Phys. 41 (1964)40
- ( 46 ) F. DALTON, G.D. MEAKINS, J.H. ROBINSON et W. ZAHARIA : J. Chem. Soc. (1962) 1566
- ( 47 ) C.R. EDDY, J.S. SHOWELL et T.E. ZELL : J. amer. Oil. Chemists' Soc. XIV ( 1963 ) 92
- ( 48 ) G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN : " The Hydrogen Bond " W.H.Freeman San Francisco 1960
- ( 49 ) M. TCHAD YIN LAI : Bull. Soc. chim. 53 ( 1933 ) 682
- ( 50 ) C.D. HURD et F.L. COHEN : J. amer. chem. Soc. : 53 ( 1931 ) 1074
- ( 51 ) G. SMETS : Trav. Lab. Chim. Univ. Louvain 1942, 47  
Chem. Abstr. 44 ( 1950 ) 8315
- ( 52 ) L.F. HATCH et S.S. BERNITT : J. amer. chem. Soc. 72 ( 1950 ) 727
- ( 53 ) P.J. ASHWORTH, G.H. MANSFIELD et M.C. WHITING : Org. Synthèses 35 ( 1955 ) 20
- ( 54 ) Ch. MOUREU et H. DESMOTS : Bull. Soc. chim. 27 ( 1902 ) 360
- ( 55 ) G.I. IOTSITCH : Bull. Soc. chim. 6 ( 1909 ) 98
- ( 56 ) H.H. GUEST : J. amer. chem. Soc. 47 ( 1925 ) 860
- ( 57 ) J.M. CONIA : Bull. Soc. chim. ( 1955 ) 1449
- ( 58 ) Y. ARMAND : Thèse Grenoble ( 1963 )



- ( 59 ) G.F. HENNION et W.S. MURRAY : J. amer. chem. Soc. 64 ( 1942 ) 1220
- ( 60 ) A.L. HENNE et K.W. GREENLEE : J. amer. chem. Soc. 67 ( 1945 ) 484
- ( 61 ) C.L. LEESE et R.A. RAPHAEL : J. chem. Soc. ( 1950 ) 2725
- ( 62 ) G.I. IOTSITCH : Bull. Soc. chim. 34 ( 1905 ) 181
- ( 63 ) L. FAUCOUNAU : C.R. Acad. Sci. 199 ( 1934 ) 605
- ( 64 ) J.P. DANEHY, R.R. VOGT et J.A. NIEUWLAND : J. amer. chem. Soc. 56  
( 1934 ) 2790
- ( 65 ) K.N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL et L.T. EBY : J. amer. chem. Soc. 60  
( 1938 ) 2882
- ( 66 ) F. SONDHEIMER : J. chem. Soc. ( 1950 ) 877
- ( 67 ) W. JUSTUS et C.H. KÖHNCKE : Ann. 568 ( 1950 ) 141
- ( 68 ) K.E. SCHULTE et K. REISS : chem. Ber. 86 ( 1953 ) 777  
( Chem. Abstr. 1950 , 10557 e )
- ( 69 ) G. EGLINTON, E.R.H. JONES et M.C. WHITING : J. chem. Soc. ( 1952 )  
2873
- ( 70 ) Organic synthèses : 33 ( 1953 ) 68
- ( 71 ) Organic synthèses : 25 ( 1945 ) 84
- ( 72 ) R. LESPIEAU : C.R. Acad. Sci. 194 ( 1932 ) 287
- ( 73 ) R. PAUL et S. TCHELITCHEFF : Bull. Soc. Chim. 19 ( 1952 ) 808
- ( 74 ) J. COLONGE et R. GELIN : Bull. Soc. chim. ( 1954 ) 799
- ( 75 ) L. CROMBIE, S.H. HARPER, F.C. NEWMANN, D. THOMPSON et  
R.J.D. SMITH : J. chem. Soc. 1 ( 1956 ) 126
- ( 76 ) R. HEILMANN, G. de GAUDEMARIS et P. ARNAUD : Bull. Soc. chim.  
( 1957 ) 119
- ( 77 ) R. LESPIEAU : Bull. Soc. chim. 39 ( 1926 ) 993

- ( 78 ) M. GAUDEMAR : Ann. Chim. 13 ( 1956 ) 167
- ( 79 ) R.G. GOULD Jr et A.F. THOMPSON Jr : J. amer. chem. Soc. 57 (1935) 340
- ( 80 ) P. SEGUIN : Bull. Soc. chim. 11 ( 1945 ) 948
- ( 81 ) G.I. IOTSITCH, CHOLOKHOF, ANDEREG et LEVINSON : Bull. Soc. chim. 8  
( 1910 ) 889
- ( 82 ) K. BOWDEN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES et B.C.L. WEEDON :  
J. chem. Soc. (1946) 39
- ( 83 ) L.J. HAYNES et E.R.H. JONES : J. chem. Soc. ( 1946 ) 956
- ( 84 ) H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS : J. chem. Soc. (1949) 2696
- ( 85 ) KREIMEIER : U.S.P. 2. 106. 182 ( 1938 )
- ( 86 ) A.A. PETROV : Zhur. Obshchei. Kim. 27 ( 1957 ) 1175  
( Chem. Abstr. ( 1958 ) 3661 i )
- ( 87 ) P. LÄUGER, M. PROST et R. CHARLIER : Helv. chim. Acta 7 ( 1959 ) 2379
- ( 88 ) Ch. PREVOST, M. GAUDEMAR et HONIBERG : C.R. Acad. Sci. 230 (1950) 1181
- ( 89 ) M. BERTRAND : C.R. Acad. Sci. 244 ( 1957 ) 1790
- ( 90 ) M. GAUDEMAR : Bull. Soc. chim. ( 1951 ) 16
- ( 91 ) G. FONTAINE, C. ANDRE, Ch. JOLIVET et P. MAITTE : Bull. Soc. chim.  
( 1963 ) 1444

VU

Grenoble, le 6 Juin 1967

Le Président de la Thèse

R.HEILMANN

VU

Grenoble, le 14 Juin 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences

E.BONNIER

Vu, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble

M.NIVEAU