



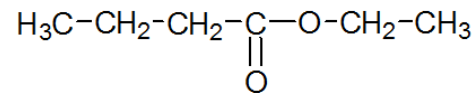
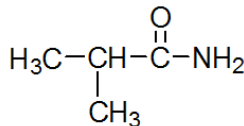
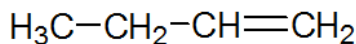
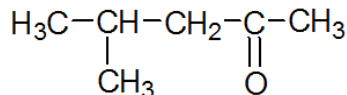
Partie B - Chapitre 1 – Analyse spectrale

Activité 1 Nomenclature

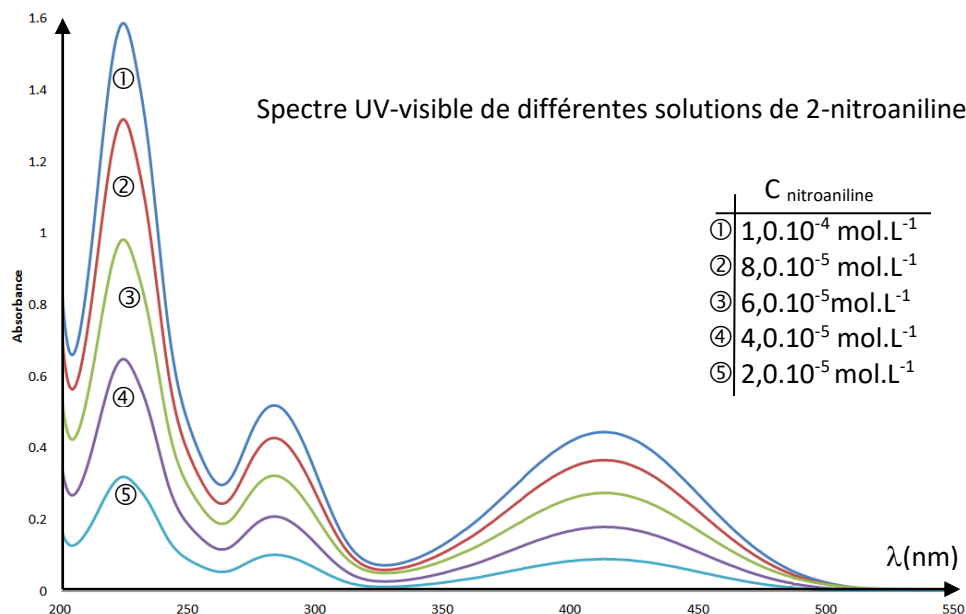
Vous disposez de la fiche « Chimie organique : fonctions et nomenclature à connaître ».

Pour chacune des cinq molécules suivantes :

- entourer le groupe caractéristique,
- nommer la fonction associée
- nommer la molécule



Activité 2 - Analyse spectrale UV-visible



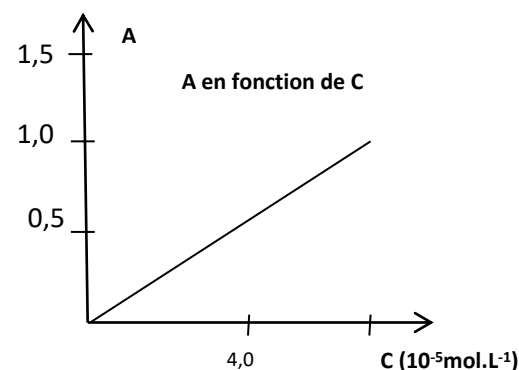
Vous disposez du document ci-dessus et du paragraphe 1 du modèle pour répondre aux questions suivantes.

- 1) Pourquoi le titre du document est-il « Spectres UV-visible » ?
- 2) Que signifie une absorbance nulle ?
- 3) Montrer graphiquement que la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorption est maximale est la même pour les 5 spectres et repérer sa valeur sur le graphe.
- 4) Quelle est la couleur des solutions de 2-nitroaniline ?
- 5) Cocher l'une des trois cases ci-dessous pour indiquer comment évolue le coefficient d'absorption ϵ en fonction des concentrations molaires. Justifier à l'aide du modèle.

Si C augmente, ϵ augmente,
 diminue
 reste constante.

- 6) Vérifier votre réponse précédente en calculant le coefficient d'absorption maximal ϵ_{max} à deux concentrations différentes (on prendra $\ell = 1,0 \text{ cm}$).

La figure ci-contre présente l'absorbance en fonction de la concentration en 2-nitroaniline à une longueur d'onde donnée. Les points de mesure ont été obtenus à partir de l'étude précédente.



- 7) Le coefficient directeur de cette fonction linéaire double lorsque :
 - la longueur d'onde utilisée double : oui non on ne sait pas
 - la longueur de la cuve double : oui non on ne sait pas
- 8) A quoi correspond le coefficient directeur de la droite ci-contre ?

Pour aller plus loin :

9) Quelles sont les longueurs d'onde qui ont pu être « utilisées » pour obtenir cette courbe ?

10) Représenter dans le même repère l'allure obtenue si on mesure l'absorbance à $\lambda = 330 \text{ nm}$.



Activité 3 – Analyse spectrale infrarouge (IR)

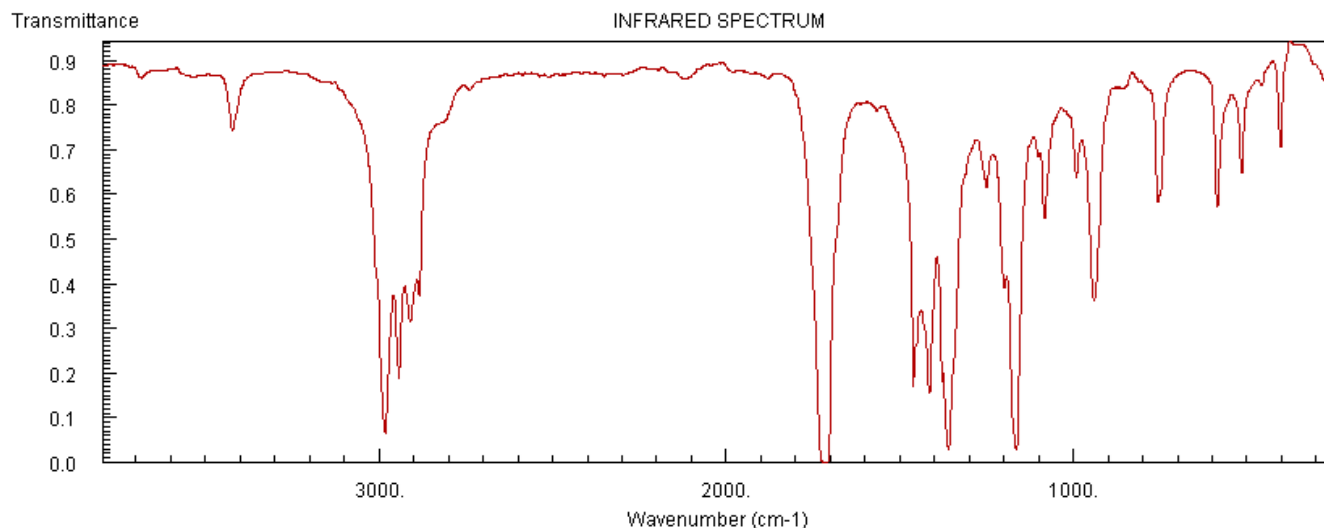
Analyse d'un spectre IR

Rappel de première S :

Si aucune radiation du spectre de lumière blanche n'est absorbée, l'espèce chimique apparaît incolore.

Une telle espèce chimique incolore peut absorber des radiations en dehors du visible : ce peut être le cas de radiations infrarouges. Certaines liaisons chimiques peuvent en effet se mettre à vibrer si elles reçoivent de l'énergie correspondant à leur fréquence propre de vibration (lien entre fréquence et énergie vu en première S). Il apparaît alors des **bandes d'absorption caractéristiques des liaisons présentes dans la molécule** étudiée.

La figure ci-dessous présente le spectre d'absorption infrarouge de la butan-2-one.



1. Que représente-on en abscisse et avec quelle unité ?
2. Déterminer les valeurs des longueurs d'onde correspondant à 1000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . Vérifier qu'elles se situent dans l'IR.
3. Que signifie une transmittance de 1 ? Une transmittance de 0 ?

Base de données simplifiée

L'analyse spectrale infrarouge des espèces chimiques repose sur l'utilisation de bases de données reliant le nombre d'ondes à des types de liaisons. Le but de cette partie est de montrer comment à partir de quelques exemples bien choisis (fournis en annexe), on peut arriver à constituer une base de données très simplifiée.

4. Décrire les différences notables entre les spectres infrarouges A et B.
5. En déduire l'intervalle de nombres d'onde caractéristique de la liaison C-H et celui caractéristique de la liaison C=C : remplir les deux premières colonnes du tableau
6. Comparer le spectre de l'éthylcyclohexane à ceux des espèces chimiques 1 à 7 afin de finir de compléter le tableau.

| Type de liaison | C-H | C=C | O-H | C=O | N-H |
|--|----------------------------|--------|-------------------------------|--------------------------------|-------|
| Intervalle du nombre d'ondes pour lequel il y a absorption | | | | | |
| Liaison présente dans... | Alcane + tout composé orga | Alcène | Alcool, acide carboxylique... | Aldéhyde, cétone, ester, acide | Amine |

Retour sur la butanone

7. Écrire la formule semi-développée de la butan-2-one.
8. A l'aide du document ci-contre, retrouver dans le spectre les bandes d'absorption relatives aux principales liaisons présentes dans cette molécule : indiquer ces liaisons sur le spectre.

| | | | | | |
|------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Liaison | —O—H | —N—H | $\text{C}_{\text{tri}}\text{—H}$ | $\text{C}_{\text{tét}}\text{—H}$ | >C=O |
| σ (cm ⁻¹) | 3200 à 3650 | 3100 à 3500 | 3000 à 3100 | 2800 à 3000 | 1650 à 1750 |
| Liaison | >C=C< | $\text{C}_{\text{tét}}\text{—H}$ | —C—C— | —C—O— | |
| σ (cm ⁻¹) | 1625 à 1685 | 1415 à 1470 | 1000 à 1250 | 1050 à 1450 | |



Pour aller plus loin... Présence de liaisons hydrogène

Un alcool, comme l'éthanol peut former des liaisons hydrogène.

- 1) Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène en faisant uniquement un schéma représentant la liaison entre deux molécules d'eau.
- 2) Dans l'éthanol gazeux, il (y a / n'y a pas) de liaison hydrogène car
- Dans l'éthanol liquide, il (y a / n'y a pas) de liaison hydrogène car

Comparaison des spectres IR de deux alcools dans deux phase différentes.

Ouvrir le logiciel Specamp, aller dans Spectroscopie IR, Comparaison de spectres IR.

- Comparer les spectres de plusieurs alcools, en phase gazeuse ou en phase condensée (comparer par exemple : éthanol(gaz), éthanol(liquide), butan-1-ol(gaz), butan-1-ol(liquide), etc...) entre 1400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

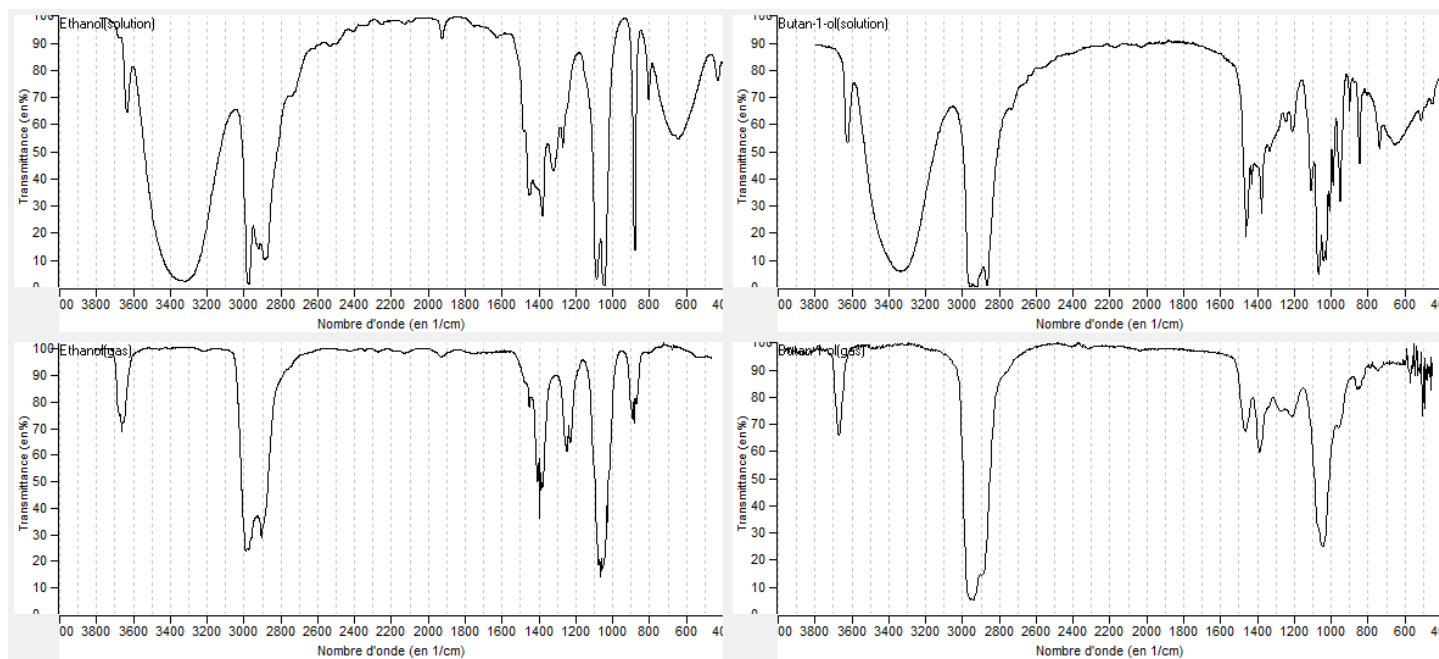
La liaison O-H absorbe pour des valeurs supérieures à 3050 cm^{-1} . La plus grande différence entre ces spectres dans cette zone est due à la présence d'une liaison hydrogène.

Par lecture sur l'un des deux spectres, la liaison O-H sans liaison hydrogène absorbe à

Par contre la liaison O-H avec une liaison hydrogène est identifiée par une bande (mettre *très large ou fine*) entre et Comment s'est déplacé la valeur du nombre d'onde du maximum d'absorption ?

L'analyse du spectre du butanol liquide nous montre que (*toutes les, certaines, la majorité des*) molécules de butanol ont une liaison hydrogène.

Lire le § 1b du modèle





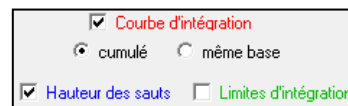
Activité 4 Spectroscopie RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur la capacité qu'ont certains noyaux (nous nous intéressons cette année seulement aux noyaux d'hydrogène, d'où l'expression **RMN du proton utilisée ici**) à émettre de l'énergie lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique variable. Cette "résonance" se produit pour des fréquences dépendant de l'environnement de l'atome d'hydrogène dans la molécule. Ceci est repéré par la grandeur "déplacement chimique", directement liée à la fréquence de résonance.

Le chimiste peut ainsi trouver de manière précise la formule semi-développée d'une molécule, grâce à des pics correspondants aux noyaux d'hydrogène présents dans la molécule.

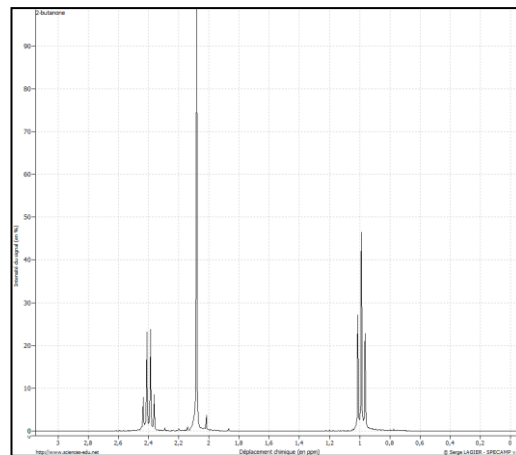
Activité 4a nombre de signaux : groupe d'hydrogène équivalents

1. Écrire la formule semi-développée de l'acide éthanoïque (encore appelée acide acétique).
 2. Combien y a-t-il d'atomes d'hydrogène dans la molécule ?
 3. Parmi les atomes hydrogène présents, certains sont-ils **équivalents** (c'est-à-dire entourés dans l'espace par les mêmes atomes et groupes d'atomes) ? On parle aussi de *protons équivalents*. Les entourer ensemble s'il y en a.
- Dans le logiciel Specamp, dans la section **Spectroscopie RMN**, choisir (Charger un spectre RMN du proton).
- À droite, **décocher** « Courbe d'intégration », « Hauteur des sauts », « Limites d'intégration ».
- Charger le spectre RMN de l'acide acétique (qui se trouve dans le répertoire des acides carboxyliques).
4. Combien observe-t-on de "signaux" simples sur le spectre RMN ?
- Cocher maintenant « Courbe d'intégration » puis « Hauteur des sauts ». La courbe d'intégration est formée de paliers, et la hauteur entre ces paliers est proportionnelle au nombre de noyaux d'hydrogène équivalent responsables de ce pic.
5. Attribuer alors chaque pic à chaque groupe d'hydrogène équivalents.
- Charger le spectre du cyclohexane (c'est un alcane).
6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul pic.
7. Prévoir le nombre de pic et la hauteur relative des sauts pour l'acide propanoïque.
- Après avoir montré votre prévision, charger le spectre de l'acide propanoïque pour vérifier. Imprimer-le.



Activité 4b Multiplicité du signal

1. Écrire la formule semi-développée de la butanone
 2. Sur cette formule, identifier les groupes de *protons équivalents* (entourer chaque groupe avec une couleur différente).
- Charger le spectre de la butanone
- Effectuer un zoom (à l'aide de la souris) sur les pics. On constate que certains des signaux sont « démultipliés », on dit qu'il y a un multiplet : Ici dans l'ordre croissant du déplacement chimique, un triplet, puis un singulet (non démultiplié), puis un quadruplet. Le nombre de pics du multiplet dépend du nombre d'hydrogène voisins.
3. Attribuer chaque pic au groupe d'hydrogènes équivalents (avec les couleurs choisies en 2)
 4. À votre avis, quelle règle permet de relier le nombre de pics du multiplet au nombre de protons portés par le ou les carbone(s) voisin(s).



Pour les formules semi-développées ci-dessous :

5. Entourer les groupes de protons équivalents.
6. Si nécessaire, relier par un trait les groupes d'hydrogènes (protons) équivalents dans le cas d'une molécule symétrique.
7. Indiquer sous chacune des molécules le nombre de signaux qui apparaîtra sur le spectre RMN (cf exemple).
8. Pour chaque groupe de protons équivalents, indiquer la multiplicité *m* du signal (comme sur l'exemple).

| | | |
|---|--|---|
| $\begin{array}{c} m=4 \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \\ m=3 \qquad m=1 \end{array}$ | $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ |
| Nombre de signaux : 3 | Nombre de signaux : | Nombre de signaux : |
| $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{H}_3\text{C-NH-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| Nombre de signaux : | Nombre de signaux : | Nombre de signaux : |



Activité 5 A la recherche d'une espèce chimique...

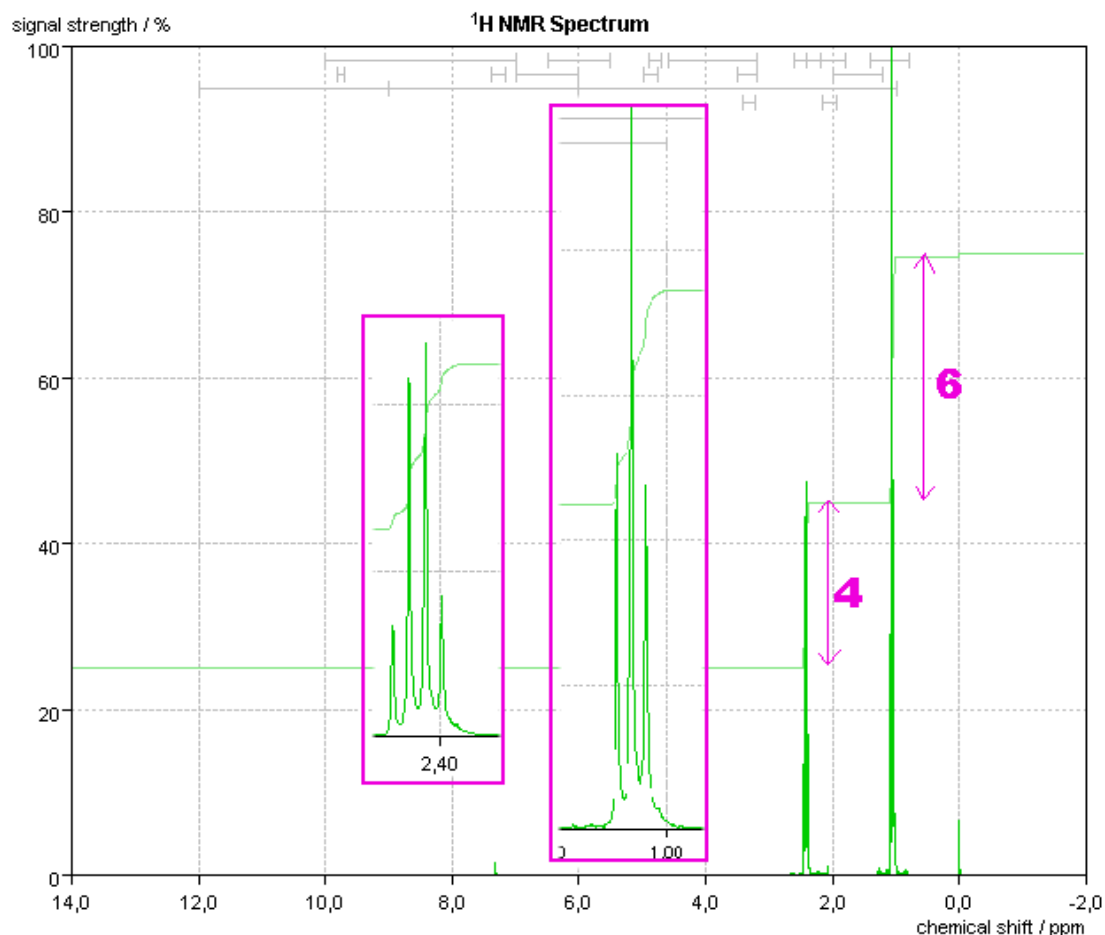
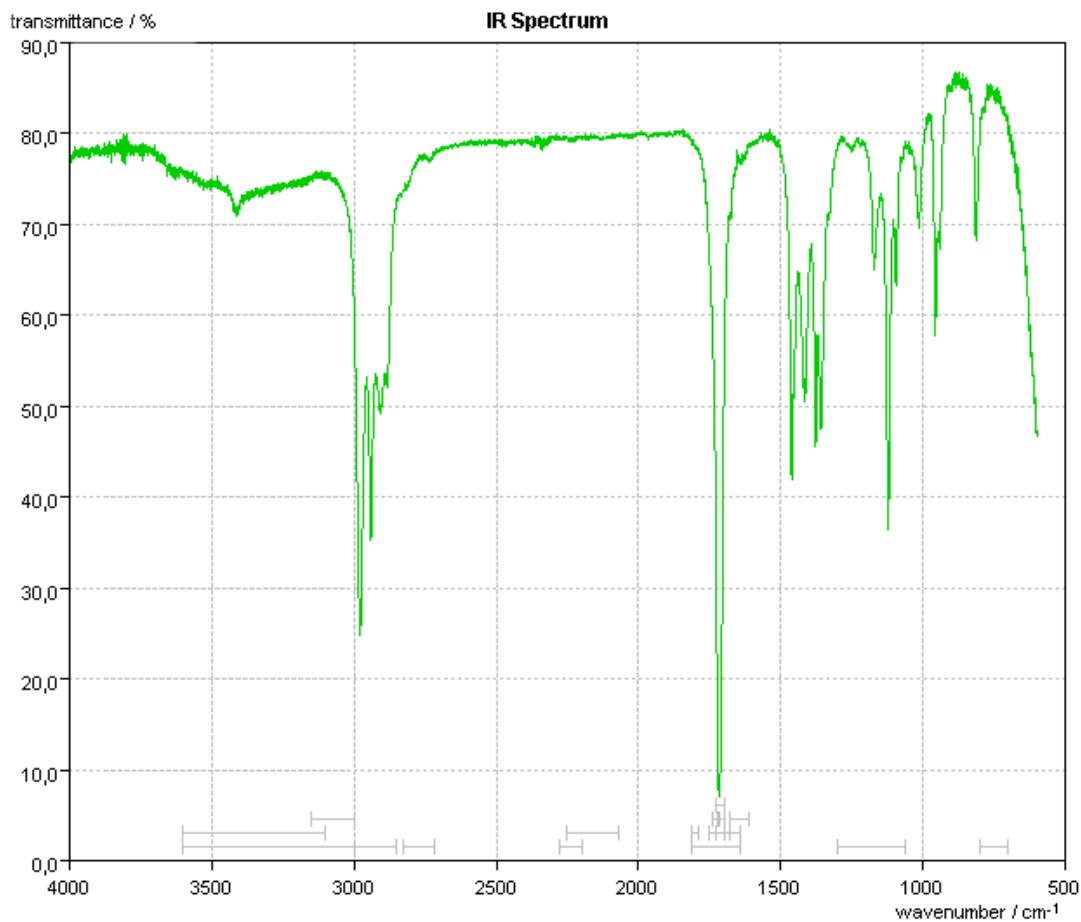
Identification d'une espèce chimique par utilisation de deux spectroscopies complémentaires

Une espèce chimique organique a pour formule C_nH_mO .

Sa masse molaire a été déterminée : 86 g.mol^{-1}

Son spectre IR et son spectre RMN sont donnés ci-dessous et ci-contre.

Identifier ce composé.

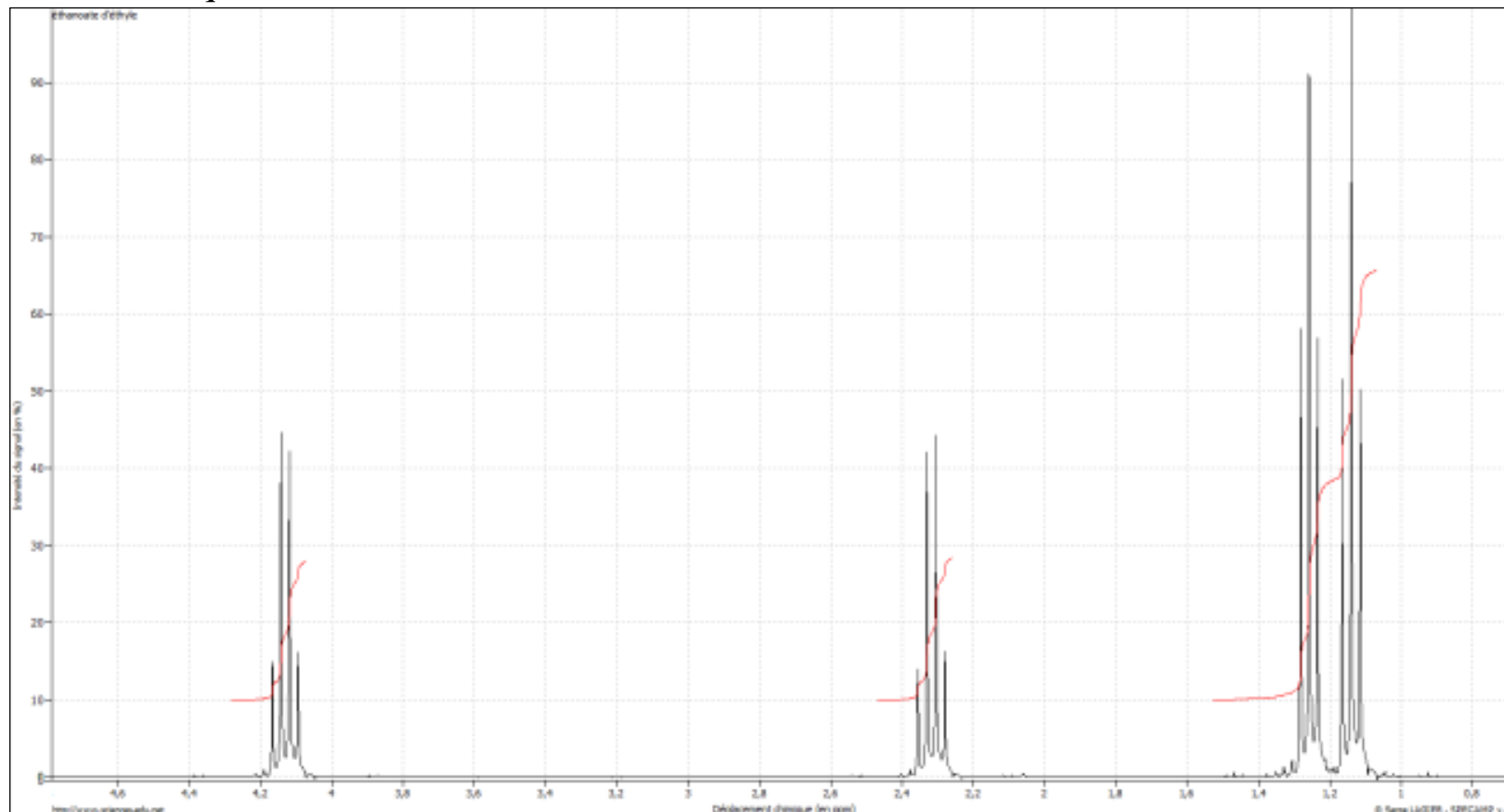




Pour aller plus loin...

Analyse d'un spectre RMN et détermination de la formule d'un **ester**. Le spectre ci-dessous est celui d'un ester qui a une odeur de fruit avec une note de rhum : *quel est cet ester ?*

- Déterminer le nombre de groupe de protons équivalents.
- Pour chaque groupe, déterminer le nombre d'hydrogène et le nombre de voisins.
- Proposer une formule semi-développée.



Conclusion

L'analyse d'un spectre RMN doit de faire en

respectant les étapes suivantes :

Déterminer :

- Le nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule (nombre de signaux)
- Pour chaque signal, le nombre de protons se trouvant sur le ou les carbones voisins (multiplicité)
- La relation de proportionnalité entre les nombres de protons dans les groupes et les sauts de la courbe d'intégration (+ éventuellement le groupe en repérant la valeur du déplacement chimique dans les tables de données)