

Chapitre 3 : Analyse spectrale

Connaissances et compétences :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.
- Exploiter des spectres UV-visible.
- Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcools, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
- Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

I. Familles en chimie organique

⇒ Activité 2 p89 : « Nomenclature et groupe caractéristique de composés organiques »

1. Alcanes et alcènes

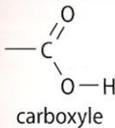
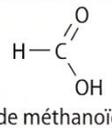
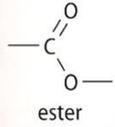
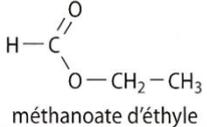
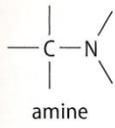
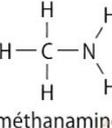
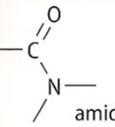
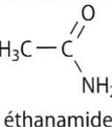
Les **alcanes** non cycliques ont pour formule brute C_nH_{2n+2} ; leurs atomes sont associés uniquement par des **liaisons covalentes simples**.

La **nomenclature systématique** permet d'associer à une molécule un nom reconnu par tous. Il se compose d'une **racine**, indiquant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée la plus longue (appelée chaîne principale) et d'une **terminaison**.

Les ramifications sont des **groupes alkyles** C_nH_{2n+1} , groupes hydrocarbonés dérivés des alcanes (Voir le rabat V).

Les **alcènes** comportent une **double liaison**. Les alcènes non cycliques ont pour formule brute C_nH_{2n} . Dans le nom des alcènes, la terminaison -ane est remplacée par -ène précédée de l'indice de position de la double liaison $C = C$ dans la chaîne principale. Cet indice est le plus petit possible (Voir le rabat V). Le nom et la position des ramifications sont précisés. Le cas échéant l'**isomérisme Z/E** l'est aussi (Voir Doc.5 p : 94).

2. Les groupes caractéristiques

Formule et nom du groupe caractéristique	Nom de la famille (ou fonction)	Terminaison	Exemple	Commentaire
 carboxyle	Acide carboxylique	-oïque	 acide méthanoïque	Le nom d'un acide carboxylique est précédé du mot « acide ».
 ester	Ester	-oate	 méthanoate d'éthyle	Le nom d'un ester est en deux parties : le nom de la chaîne carbonée contenant le groupe $C=O$, qui prend la terminaison -oate, est suivi du nom du groupe alkyle fixé à l'oxygène.
 amine	Amine	-amine	 méthanamine	L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène.
 amide	Amide	-amide	 éthanamide	L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène.

(Voir le rabat V) pour la nomenclature des alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (1èreS).
(Voir paragraphe 2.2 p : 94 et 95) pour les esters, les amines et les amides.

II. Spectroscopie UV-visible

⇒ AE : « Caractérisation des colorants d'un sirop de menthe »

1. Principe

Certaines espèces chimiques organiques ou inorganiques absorbent des rayonnements dans le domaine UV-visible. Dans le **spectrophotomètre**, on fait passer une radiation électromagnétique à travers une solution. Pour certaines longueurs d'onde, l'intensité I de la radiation transmise est inférieure à l'intensité I_0 de la radiation incidente.

Pour une longueur d'onde donnée, l'**absorbance** A d'un échantillon représente le rapport de l'intensité de la radiation incidente I_0 sur l'intensité de la radiation transmise I :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

grandeur **sans unité**, comprise entre 0 (pas d'absorption) et $+\infty$ (absorption totale) mais le spectrophotomètre ne la mesure qu'entre 0 et 3.

L'absorbance est liée à la **concentration** C de la solution par la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

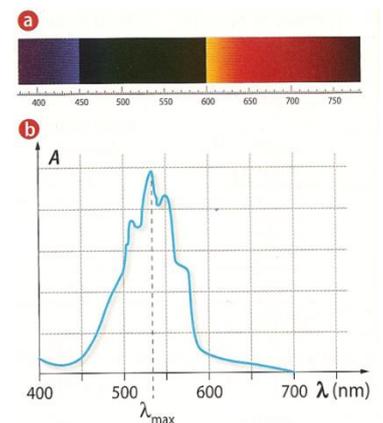
l est l'épaisseur de la solution traversée en cm, C est la concentration en mol.l^{-1} de l'espèce chimique responsable de l'absorption et $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2. Spectre d'absorption et couleur

Le spectre UV-visible représente l'**absorbance** A en fonction de la **longueur d'onde**, entre 200 et 800 nm.

Un spectre UV-visible se décrit en indiquant les valeurs de la longueur d'onde aux **maxima d'absorption**, notées λ_{max} , et les coefficients d'absorption molaires ε_{max} correspondants.

La **couleur perçue** de la solution est la **couleur complémentaire** correspondant au maximum d'absorption.



Solution de permanganate de potassium

III. Spectroscopie infrarouge

⇒ Activité 3 p90 : « Exploitation de spectres infrarouge (IR) »

1. Principe

Les molécules subissent des **mouvements de vibration** internes (Doc.10 p96). Il existe des vibrations d'**élongation** et des vibrations de **déformation**.

Quand une **lumière IR** traverse un échantillon (solide, liquide ou gazeux), certaines **liaisons absorbent** de l'énergie pour changer de fréquence de vibration, faisant apparaître des **bandes caractéristiques** dans le spectre.

2. Le spectre infrarouge d'une molécule

En spectroscopie IR, on utilise par convention l'inverse de la longueur d'onde, appelé **nombre d'onde** :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

La transmittance T (exprimé en %) d'une solution est le rapport de l'intensité de la radiation transmise à l'intensité incidente. Un spectre IR représente généralement la **transmittance** T en fonction du **nombre d'onde** σ .

Un « creux » de transmittance est ainsi équivalent à un « pic » d'absorbance.

3. Déterminer des groupes caractéristiques

Pour analyser un spectre IR, il faut dans l'ordre :

- Repérer les liaisons chimiques grâce à leurs nombres d'onde ;
- Rechercher les groupes caractéristiques possédant ces liaisons ; en effet certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes ;
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus sont présentes dans le spectre ;
- Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager 2 groupes.
- Si plusieurs conclusions sont possibles, il faut croiser les informations issues d'autres spectroscopies.

4. Cas de la liaison O-H (liaisons hydrogènes)

Un spectre IR permet de détecter des *liaisons hydrogène* impliquant des *alcools*.

En leur présence, l'absorption des *liaisons O-H* donne une *bande large* entre 3 200 et 3 400 cm^{-1} au lieu d'une bande étroite entre 3 580 et 3 670 cm^{-1} . La bande large correspond à la liaison O-H (appelée *OH lié ou associé*) alors que la bande étroite correspond à la liaison notée OH libre. La bande large est d'autant plus intense que le nombre de liaisons hydrogène est important.

IV. Spectroscopie RMN

⇒ Doc. : « Protons et champ magnétique » + AD : « Comment exploiter un spectre RMN ? »

1. Principe

Le *transfert d'un proton* entre **2 niveaux d'énergie** provenant de la présence d'un **champ magnétique** est le phénomène de *résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton*.

Les **électrons** à proximité du proton (provenant des liaisons covalentes ou des atomes voisins) sont en mouvement et **diminuent** l'effet du champ magnétique extérieur : c'est l'*effet d'écran* ou *blindage*.

2. Le spectre RMN

Le spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, amas de *pics fins*. Chaque signal correspond à un atome ou un groupe d'atomes d'hydrogène. L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes d'hydrogène influe sur :

- la **position du signal**, repérée en abscisse par une grandeur appelée déplacement chimique ;
- son aire ou **courbe d'intégration** ;
- sa **multiplicité** (nombre de pics le composant).

3. Déplacement chimique

En RMN, l'abscisse d'un signal associé à un proton donné n'est pas sa fréquence de résonance ν_{mes} , mais l'*écart relatif* de ν_{mes} à la fréquence de référence ν_{ref} (fréquence de résonance des protons du TMS). Cet écart est appelé **déplacement chimique**, noté δ .

Des *protons équivalents* ont le **même déplacement chimique**.

4. Courbe d'intégration et multiplicité du signal

Dans un spectre de RMN, la *courbe d'intégration* permet de déterminer le **nombre** de protons équivalents associés à un signal : la *hauteur* séparant deux paliers successifs est *proportionnelle* au nombre de protons résonant au déplacement chimique correspondant.

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de $(n + 1)$ *pics* appelé *multiplet*. Des protons équivalents ne se couplent pas.