

LC09: Caractérisation par spectroscopie en synthèse organique

Louis D'ERAMO

28 mai 2015

Je vais mettre ici le plan que j'ai proposé lors de mon oral blanc corrigé par Alexandre Hérault. Le texte présenté ici contient les diverses remarques du correcteur. La biblio de chaque partie est en bleu, les questions en vert. Bonne lecture.

Niveau Lycée (Terminale)

Prérequis :

- Onde (longueur d'onde, fréquence)
- Spectre d'un atome
- interaction lumière matière
- groupe caractéristiques en chimie organique (cétone, alcène)

Bibliographie :

- *Chimie PC/PC** par Stéphane Olivier col. Tec & doc
- *Bup 745* par Jonathan Piard sur le dosage du bleu brillant dans le sirop de menthe
- un mix des bouquins de lycée (Belin, Nathan, Hachette) pour avoir quelques infos sur le programme de lycée (en première S pour le spectre en énergie de l'atome et l'interaction lumière matière, en terminale S pour ce qui est dans la leçon)

Introduction

S. Olivier

Après avoir synthétisé une nouvelle molécule, le chimiste compte bien caractériser cette dernière pour la comparer à ce qu'il attendait. On a vu qu'il existe certains tests caractéristiques pour mettre en évidence certains groupes caractéristiques. Néanmoins cette méthode nécessite une grande quantité de produit et ne permet pas d'analyser tout la chaîne carbonée. Ainsi nous allons analyser différentes méthodes physiques qui se basent sur la quantification des niveaux d'énergie d'un atome.

1 Notion de spectrométrie

1.1 Niveaux d'énergie

S. Olivier + livre de lycée première S.

On revient sur les diagrammes en énergie vus en première S et on trace le spectre en énergie d'un atome en mettant en lumière l'odg de l'énergie entre les niveaux. (\sim eV).

Puis on annonce que l'on va aller un peu plus loin que le programme de première en expliquant que les niveaux dessinés représentent en fait les niveaux d'énergie des électrons et qu'il faut prendre en compte d'autres sources d'énergie qui vont être également quantifiés (cf S. Olivier). On parle alors des énergies de rotation et de vibration à mettre en parallèle des notions d'énergie cinétiques et potentielles abordées dès la classe de troisième. Donner les odg des écarts entre les énergies (S.olivier) et les représenter sur le schéma du spectre de l'atome.

1.1.1 Absorption de la lumière

S. Olivier + livre de lycée première S.

On fait un rappel sur la condition d'absorption de la lumière ($\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$). Donner les odg pour les longueurs d'ondes associées aux transitions de la première partie. On explique qu'on va alors sonder les niveaux en effectuant une expérience d'absorption et que la longueur d'onde d'absorption va correspondre à une certaine transition.

Faire un schéma pour expliquer cette expérience d'absorption sur lequel on fera figurer la fréquence du faisceau incident, l'intensité I_0 incidente ainsi que l'intensité I en sortie. Définir la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$. Dire que cette grandeur peut varier sur une plage assez importante et définir alors l'absorbance ($A = -\log(T) = -\log(\frac{I}{I_0})$). Donner les plages de variation des deux grandeurs.

2 Spectroscopie UV/visible

2.0.2 Principe

[S. Olivier + livre de lycée terminale S.](#)

Le domaine le plus facile à étudier et le domaine visible et proche visible (UV) pour lequel les longueurs d'ondes varient de 200 à 800 nm soit une exploration en énergie de 1.5 à 6 eV. Cette gamme d'énergie correspond à ce qu'on a défini comme les niveaux électronique.

Problème : Comment relier l'absorbance à notre molécule? Parler du programme de première S dans lequel on a abordé la notion de couleur et de la possibilité pour certaines molécules organiques d'être colorées. Ainsi on a un premier critère, les molécules colorées vont absorber la longueur d'onde complémentaire de leur couleur. Présenter un spectre d'absorption (celui du bleu brillant que l'on va utiliser par la suite).

Présenter le réseau de courbes d'absorbance en spécifiant ici que l'on a fait varier la concentration en colorant. On observe alors la même courbe qui a subi un facteur d'échelle. On peut d'ailleurs montrer l'ensemble des fioles de solution de bleu brillant et voir qu'elles sont alors plus ou moins bleue. Montrer que l'absorbance max suit alors une loi d'une type linéaire avec la concentration $A = k \times c$. Introduire la loi de Beer Lambert avec les mains en faisant comprendre que k dépend forcément de la longueur de la cuve. Présenter alors la loi de Beer Lambert avec le coefficient d'extinction molaire, donner les unités et quelques ordres de grandeurs pour ϵ_{max} (cf S.Olivier).

[Des questions sur les couleurs complémentaires](#)

2.0.3 Caractérisation d'une solution

[Bup745 + livre de lycée terminale S](#)

Comme l'absorbance est reliée à la concentration on doit alors pouvoir mesurer la concentration d'une espèce dans une solution en mesurant l'absorbance. On donne alors le protocole :

- 2) se placer à la longueur d'onde maximum d'absorption du composé et vérifier que d'autres composé n'absorbent pas à cette longueur d'onde.
- 3) mesurer l'absorbance de la solution et remonter à la concentration. \Rightarrow pb on ne connaît pas très bien ϵ_{max}
- 1) réaliser une droite d'étalonnage pour mesurer le coefficient de proportionnalité $k = \epsilon_{max} \times l$

Réaliser ce protocole sur le dosage du bleu brillant dans le sirop de menthe. Le protocole est disponible dans le Bup 745. Ne refaire en passage qu'un blanc et la mesure de l'absorbance. Spécifier la longueur d'onde choisie. Donner le nom des colorants autres éventuellement présents dans le sirop et dire que l'on néglige leurs contributions à la longueur d'onde choisie. En déduire la concentration en bleu brillant dans un litre de sirop et remonter à la dose journalière autorisée en litre de sirop pour un enfant de 40kg (voir le Duruphty première S pour la valeur de la DJA).

[Des questions sur la présence d'autres colorant dans le sirop, tracé de leur absorbance.](#)

3 spectroscopie infra-rouge

3.1 Principe

[Livres de lycée terminale S](#)

Pour avoir des détails plus fins, on a vu qu'il fallait diminuer l'écart en énergie et donc augmenter la longueur d'onde. Ainsi nous allons utiliser des longueurs d'ondes comprises entre 2.5 et 16 μm , soit des énergies accessibles de 10^{-2} à 0.5 eV, ce qui correspond à l'excitation des niveaux vibrationnels. Pour des raisons historiques nous allons représenter la transmittance en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, appelée également nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ exprimée en cm^{-1} .

Je montre le spectre Ir de la butan-2-one, on observe alors plusieurs pics « inversés » par rapport à la partie précédente (spectre présent sur le logiciel specamp, bien vérifier que le logiciel est dispo sur le PC).

3.2 Comment caractériser un produit ?

On se doute que la position des pics va jouer un rôle crucial dans la détermination d'un produit. En fait on distingue plusieurs zones d'études :

- Zone 1 : $\sigma \in [1500; 4000] \text{ cm}^{-1}$. Cette zone va contenir tous les pics utiles pour reconnaître les groupes caractéristiques que nous avons rencontré jusqu'à présent. analyser sur le spectre de la butan-2-one les pics associés à la liaison C=O, de la liaison C-H, et de l'absence de liaison C=C en donnant les odgs de ces groupes issus du S. Olivier.
- Zone 2 : $\sigma \in [600; 1500] \text{ cm}^{-1}$ cette zone est peu exploitable en raison de la faiblesse des énergies explorées. On va donc exciter des liaisons dites « faibles », donc dans le cas de la chimie organique, les liaisons carbone-carbone. Or comme le nombre de ces liaisons est très important, cette zone sera peu exploitable. On appelle généralement cette zone emprunte digitale car elle permet uniquement de comparer deux composés semblables.

Montrer ensuite le spectre de l'acétone et on peut en conclure qu'on ne peut différencier les deux composés avec le spectre IR (à nuancer avec la partie emprunte digitale)

La plupart des questions ont tourné autour de la zone d'emprunte digitale, pourquoi est ce qu'on ne peut pas analyser cette partie de la courbe, à quels niveaux cela correspond-il, calcul en ordre de grandeurs des énergies excitées, comment relier σ à la force d'une liaison (il voulait entendre le nom de loi de hooke, et le calcul en bonus), en déduire pourquoi cette zone n'est pas facile à analyser.

4 Spectroscopie RMN

Je trouve qu'il est particulièrement difficile d'aborder cette notion avec une classe terminale mais bon c'est au programme. Je pense que le jury va attendre le candidat au tournant sur la façon dont il présente cette partie.

4.1 Principe

Il s'agit maintenant d'étudier des détails encore plus fins que ceux étudiés via l'absorption d'une onde lumineuse (*Je ne pense pas qu'il faille dire électromagnétique...*). Nous allons donc utiliser un effet quantique hors programme. Le but est d'ici d'exciter les protons via l'application d'un champ magnétique. La réponse du milieu ne se fera que pour des champs magnétiques bien précis et l'entourage du proton sera déterminant pour déterminer le champ « vu » par le proton.

Parler du problème d'obtenir des champs précis à cause des champs parasites. Ainsi pour obtenir des résultats reproductibles il est nécessaire de disposer d'une référence. Toutes les mesures se feront via cette référence et le paramètre pertinent ici s'appelle déplacement chimique et est défini comme $\delta = \frac{B_{mes} - B_{ref}}{B_{ref}}$. Vu la faiblesse des effets on va donner la mesure de ce paramètre en partie par million (ppm), soit un facteur 10^6 de rapport.

Montrer le spectre RMN de la butan-2-one.

Des questions sur la TMS (que j'avais écrits THS), nom, formule. SI on ne sait pas tout ça mieux vaut parler de référence, le jury va forcément revenir dessus. On pourra éventuellement si on ne se souvient plus du nom comme moi dire que l'on ne sait pas. Cela sera moins pénaliser que de donner un truc faux. Pourquoi a-t-on besoin d'une référence ? La RMN est elle une technique d'absorption ? Quel est le signal observé ? Quelle est la théorie quantique derrière cela ?

4.2 Comment identifier un composé ?

Comme pour le spectro IR, chaque groupe caractéristique va avoir son propre déplacement chimique. EN observant le spectre on voit 3 « pics » mais 3 pics différents. Il n'ont pas la même hauteur et certains « pics » sont constitués de plusieurs sous-pics. Examinons les origines de ces deux remarques.

Les pics n'ont pas la même hauteur. On voit qu'il semble difficile de distinguer deux hydrogènes qui sont sur le même carbone. On dit alors qu'il s'agit de protons équivalents. On montre alors qu'on peut intégrer le signal de RMN et remonter au nombre de protons sur chaque carbone. On a ici deux groupes de 3H et un groupe de 2H.

Les pics ne sont pas des « pics ». Ceci est dû aux interactions avec les H voisins. Une règle simple d'utilisation s'applique alors : si un groupe possède n H voisins alors le pic possède n+1 sous-pics.

On découvre alors grâce à cette interprétation la formule développée de la butan-2-one. On peut conclure en montrant le spectre RMN de l'acétone et dire que l'on peut ainsi identifier les deux composés.

Remarques

Cette leçon n'est pas trop manipulatoire, mais il y a plein de chose à dire. Mon plan convient au correcteur, mais il faut vraiment partir vite sur le début pour imposer un rythme quitte à ralentir au milieu et prendre un peu de temps sur le dosage. Remarque générale : nous ne sommes pas obligés de tout connaître (nom de la référence, relation σ caractère de la liaison...), mais montrer que l'on sait où trouver l'info (par exemple donner le nom de la loi de hooke). Les questions sont là pour tester nos limites. Il est normal de ne pas répondre à toutes les questions.

Pour ma part je dirais que le point le plus important est de faire le lien entre les parties. Par exemple en utilisant la butan-2-one comme fil conducteur entre IR et RMN. Par ailleurs le spectre UV-visible n'est pas dispo dans la banque de donnée. Nous avons essayé de le faire en préparation mais en utilisant le composé pur, on sature clairement le spectro. Le pic est situé dans l'UV. Nous n'avons pas essayé de faire une dilution mais si vous voulez le faire, trouvez le solvant adapté.