

Compte-rendu de leçon de chimie

LC 09 : CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

Correctrice : Cécile DUMAS-VERDES

Mickaël VEYRAT-DE-LACHENAL et Nathan LARDIER

Vendredi 9 janvier 2016

1 Introduction

Cette leçon, de niveau lycée, est une leçon assez difficile. Il s'agit d'introduire les trois types de techniques de spectroscopie au programme au lycée en mettant l'accent sur leur utilisation en laboratoire lors de synthèses organiques. De manière générale, ce n'est pas une leçon très expérimentale; d'autant plus qu'à Marcellin-Berthelot, seul un spectrophotomètre UV-visible sera disponible (il faut l'avoir à l'esprit en préparant la leçon dans l'année).

1.1 Messages à faire passer

Cette leçon peut être rattachée à une partie du programme de certaines classes de Terminale (S et STL essentiellement). Ci-dessous un extrait du programme de terminale STL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Analyse qualitative : tests de reconnaissance, témoin. Analyse structurale : spectroscopie UV-visible, IR, RMN.	À l'aide de tables de données, de spectres ou de logiciels : - Proposer un protocole d'analyse qualitative pour valider une hypothèse émise sur la présence d'une espèce chimique. - Exploiter des spectres UV-visible pour caractériser une espèce chimique et choisir une longueur d'onde d'analyse quantitative. - Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR. - Relier un spectre de RMN à une molécule donnée.

Compte-tenu des programmes et du titre de la leçon, il semble difficile de ne pas faire un plan en trois parties : une pour chaque type de spectroscopie. Pour la spectroscopie UV-visible, il s'agit d'une part de mettre en évidence le lien entre couleur et structure de composés chromophores; d'autre part, de revenir sur la linéarité de la loi de BEER-LAMBERT. Pour la spectroscopie IR, l'idée est de progressivement montrer aux élèves le lien entre les bandes d'absorption présentes dans le spectre et les fonctions chimiques (au moyen, par exemple, de logiciels de simulation de spectres). Enfin, il faut montrer que la spectroscopie par RMN sert à mettre en évidence les liaisons H et que cette mise en évidence permet au chimiste d'obtenir des informations sur la structure des fonctions chimiques. Pour toutes ces techniques, on montre en quoi la spectroscopie est un outil d'analyse de choix pour le chimiste afin de caractériser la structure d'un produit obtenu à l'issue d'une synthèse.

1.2 Bibliographie

- *Physique Chimie Tle S*, S. ANTCZAK, J.-F. LE MARÉCHAL, E. BARBE, R. BARBE, P. BOTTOS, Éditions Hatier.
La partie de cours concernant les différents types de spectroscopie est plutôt claire. Bien pour bâtir la leçon.
- *La chimie expérimentale . 2 , Chimie organique et minérale : CAPES et agrégation de sciences physiques*, R. BARBE, J.-F. LE MARÉCHAL, Éditions Dunod.
Nous avons utilisé le chapitre 10 pour effectuer l'expérience d'estérification de la vanilline.
- *Chimie : PCSI, option PC et PSI, MPSI, 1ère année : un accompagnement au quotidien : tout-en-un : cours, exercices corrigés*, M.-A. SCHOTT, J. VALENTIN, G. MAGADUR, Éditions De Boeck.
Ce livre est utile afin de se remémorer des éléments non traités au lycée en vue d'éventuelles questions.

- BUP 965.
Pour le protocole sur le dosage du bleu brillant dans le sirop de menthe (par Jonathan PIARD).

2 Expériences présentées

2.1 Dosage du bleu brillant dans le sirop de menthe

Le protocole de cette expérience est présent dans le BUP 965, écrit par des membres du département de chimie. Nous avons utilisé cette expérience dans la partie 3.1 de la leçon. Nous avons obtenu deux courbes au spectrophotomètre :

- le spectre d'absorption UV-visible du sirop de menthe, qui permet de discuter la couleur du sirop de menthe (et, ce faisant, le lien couleur/structure des composés chromophores) et d'identifier le maximum d'absorbance,
- en se plaçant à ce maximum, la courbe d'étalonnage, qui permet d'une part d'illustrer la linéarité de la loi de Beer-Lambert et d'autre part de trouver la concentration en bleu brillant dans le sirop de menthe.

Cette expérience est assez facile à réaliser (bien qu'elle nécessite beaucoup de verrerie) et bien décrite dans le BUP cité ci-dessus. Son exploitation permet de discuter quasiment l'intégralité de la partie UV-visible de la spectroscopie. On pourra néanmoins lui reprocher de n'être pas assez axée chimie organique...

2.2 Estérification de la fonction phénol de la vanilline

Cette expérience apparaît dans le chapitre 10 de *La chimie expérimentale . 2 , Chimie organique et minérale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. Bien qu'elle ait assez bien marché, nous déconseillons de la réaliser. Tout d'abord car c'est une expérience irréalisable le jour J : trop longue, mais surtout pour une raison plus fondamentale, l'absence de matériel permettant de réaliser un spectre IR à Marcellin-Berthelot. Ensuite car ce n'est pas l'expérience la plus claire (en termes pédagogiques) pour introduire la spectroscopie IR.

3 Plan détaillé de la leçon

3.1 Spectroscopie UV-visible

3.1.1 Principe

- Schéma de fonctionnement d'un spectrophotomètre.
- On définit l'absorbance A :

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

- Spectre UV-visible : on trace l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

3.1.2 Exploitation d'un spectre UV-visible

- On peut retrouver la couleur d'un échantillon.
- Loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \epsilon lc$$

ϵ : coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l : longueur de cuve en cm

c : concentration en mol.L^{-1}

- Calcul de la concentration de bleu brillant dans le sirop de menthe (courbes sous Igor).

3.2 Spectroscopie infrarouge

3.2.1 Spectre IR d'une molécule

- Le rayonnement interagit avec les liaisons : on repère les liaisons pour en déduire les groupes caractéristiques de la molécule.
- Spectre IR : on trace la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ (en cm^{-1}).
- L'interaction avec les liaisons induit des bandes d'absorption.
- Exemple 1 : étude documentaire sur le trafic de drogue. Par recoupement des différents spectres en présence, on peut analyser les échantillons.

3.2.2 Détermination des groupes caractéristiques d'une molécule

Exemple 2 : estérification de la fonction phénol de la vanilline.

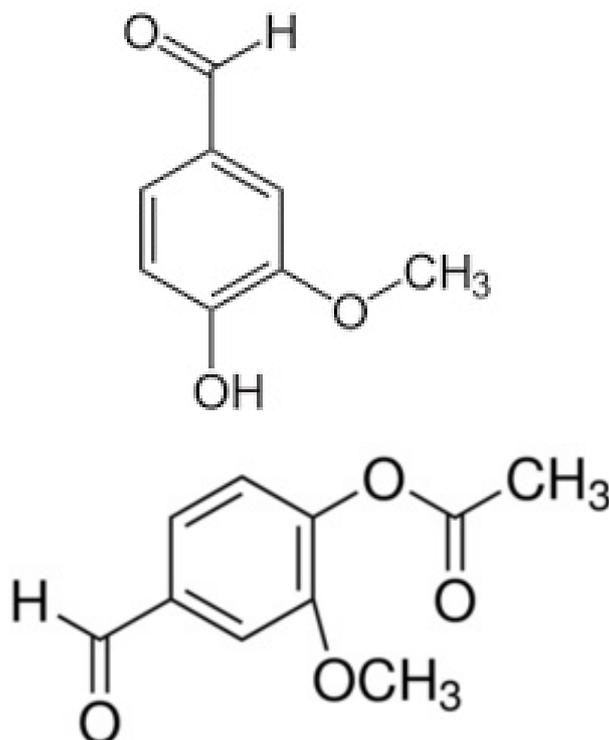


FIGURE 1 – Vanilline (haut) et acétate de vanillyle (bas).

On cherche à obtenir les groupes caractéristiques de la molécule : on repère les liaisons grâce aux bandes d'absorption. Liaisons C=O : zone comprise entre 1650 et 1750 cm^{-1} . Vanilline : 1 pic, acétate de vanillyle : 2 pics.

3.3 Spectroscopie par RMN

3.3.1 Principe

Schéma de fonctionnement de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.

3.3.2 Spectre RMN

- Chaque signal (amas de pics) correspond à un atome (ou groupe d'atomes) d'hydrogène.
- L'environnement chimique de ces atomes influe sur :
 1. le déplacement chimique $\delta = \frac{\nu_{mes} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}}$.
 2. la multiplicité du signal : un atome d'hydrogène voisin (jusqu'à 3 liaisons) : $m = n + 1$.
 3. l'aire du signal, proportionnelle au nombre de protons équivalents (protons équivalents : protons liés à un même carbone (et éventuellement ceux qui se correspondent dans le cas de molécules symétriques)).
- Exemple : 1-1-dichlorométhane.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

- Pourquoi les trois hydrogènes du 1-1-dichlorométhane sont équivalents ?
- Pourquoi δ s'exprime en ppm ?
- Ordre de grandeur des champs utilisés en RMN ? Lien avec les fréquences ?
- Pourquoi utilise-t-on le TMS ? Existe-t-il des $\delta < 0$?
- Utilise-t-on un solvant pour la RMN ?
- Vanilline/acétate de vanillyle : pourquoi tous les pics ne sont pas observés au même nombre d'onde ?

- Quel type de caractéristiques mesure l'IR sur les liaisons? Description du spectre.
- Solvant utilisé pour faire les spectres IR?
- Facteurs dont dépendent le coefficient d'extinction molaire?
- Le sirop c'est dangereux?
- Messages de la leçon?

4.2 Commentaires

- Il faut impérativement décrire plus précisément les spectres et passer plus de temps sur leur utilisation et leur exploitation.
- A l'inverse, cette leçon a trop insisté sur l'interaction rayonnement-matière (liaisons chimiques, protons...). L'approche de la spectroscopie sous l'angle physique doit être réduite à sa substantifique moelle.
- Cette leçon se prête bien à la démarche d'investigation, très présente dans les nouveaux programmes.
- L'IR ne s'utilise que pour un produit pur. L'approche de l'exercice utilisé extrait du livre de Terminale S est discutable : on aura plus tendance à utiliser d'autres techniques de caractérisation.
- L'acétate de benzyle se prête bien à une approche pédagogique de la spectroscopie IR et RMN.
- Il faut plus détailler les prérequis.
- Il faut plus utiliser l'outil informatique (ex : Specamp).
- Une idée d'ouverture : d'autres types d'analyse.

5 Transparents et autres documents projetés

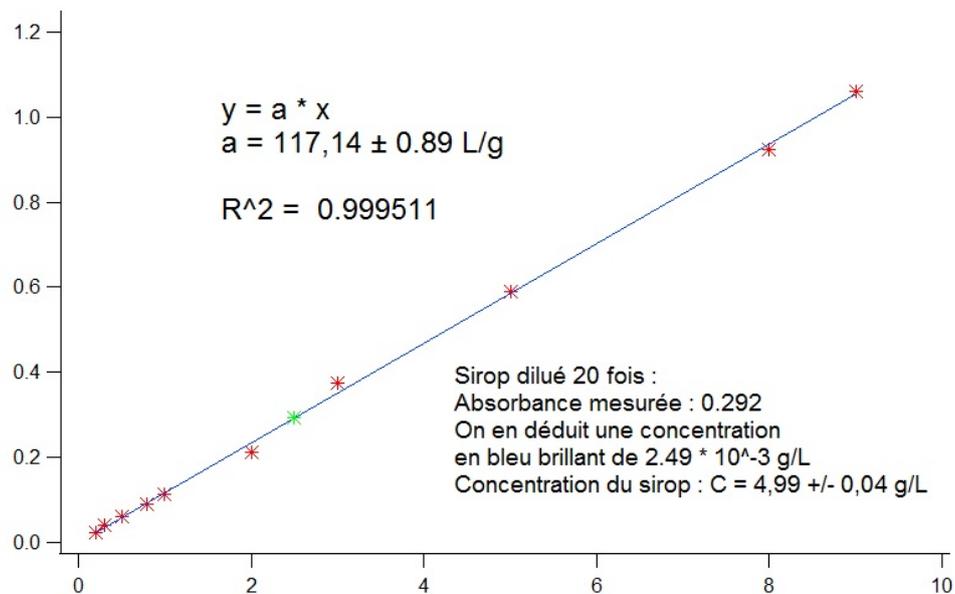


FIGURE 2 – Loi de Beer-Lambert - Détermination de la concentration en bleu patenté.

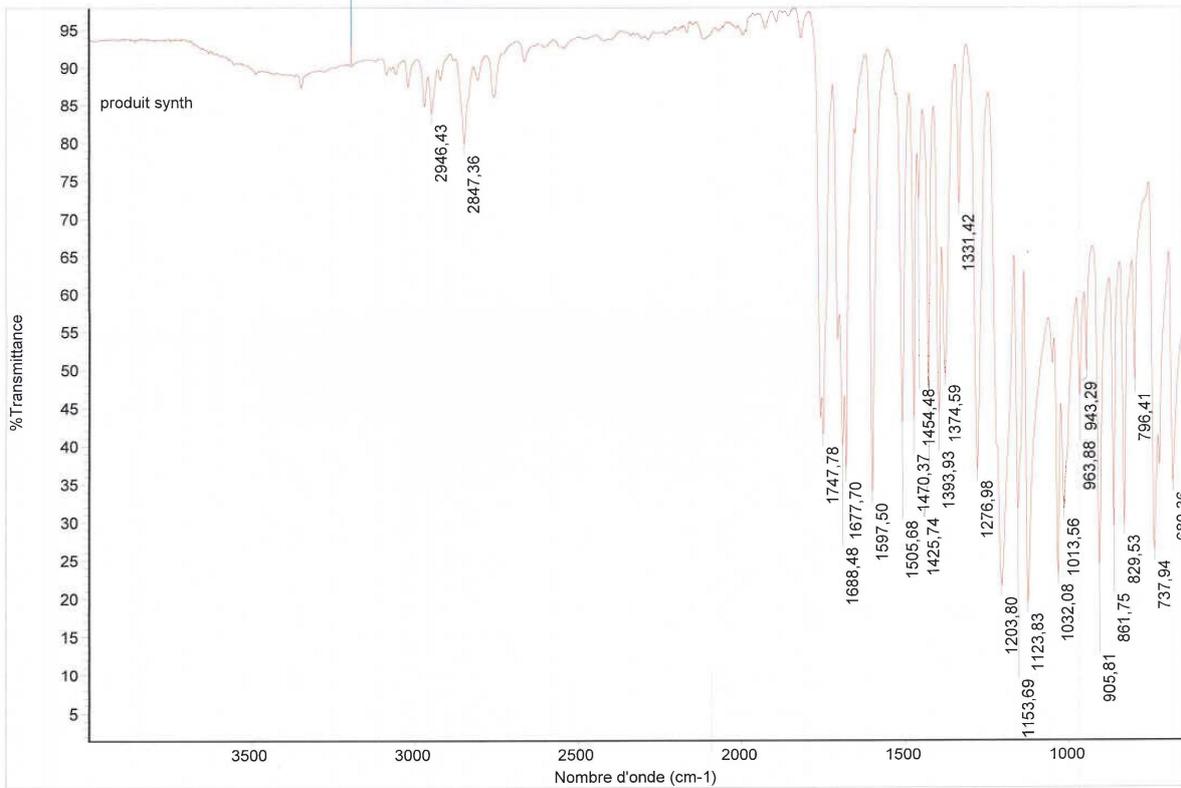
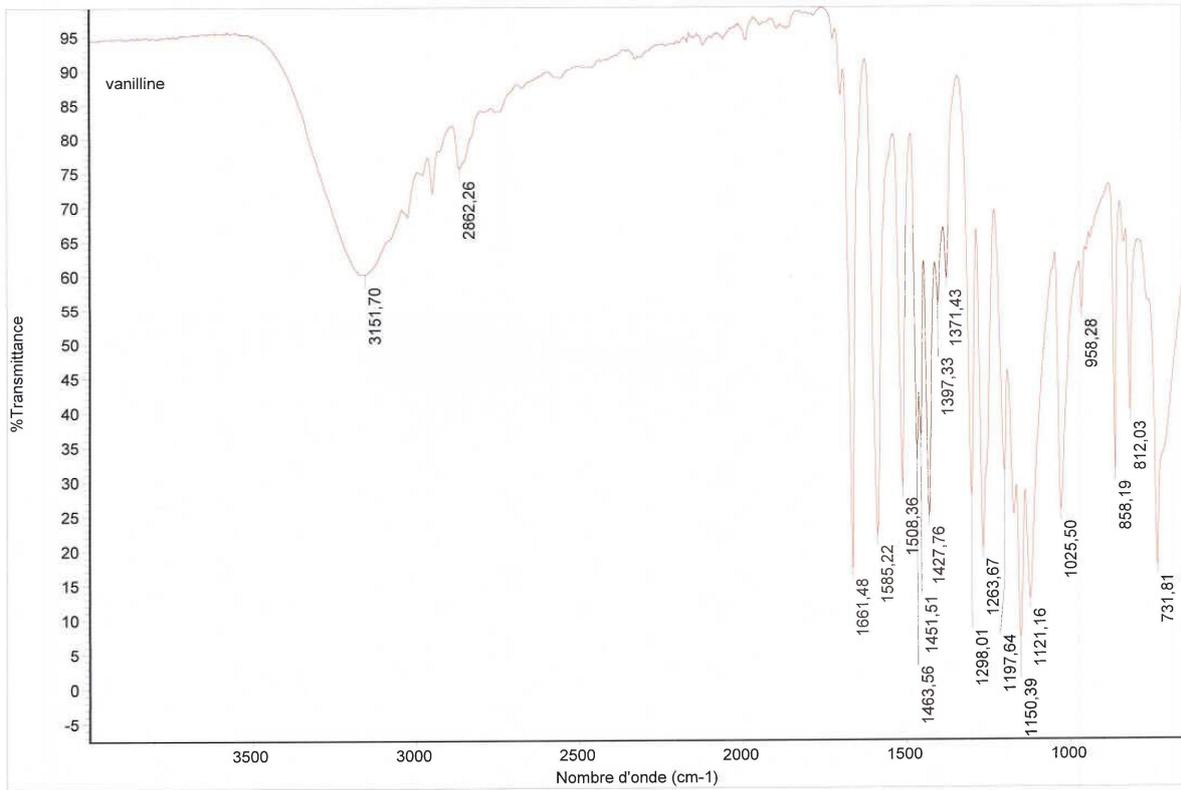


FIGURE 3 – Spectre infrarouge de la vanilline (haut) et du produit à caractériser (bas).

Les enquêteurs se basent souvent sur l'analyse des preuves réalisée dans les laboratoires de la police scientifique. Dans le cadre d'une enquête sur un trafic de drogue, ils étudient un échantillon de poudre blanche. Le laboratoire leur a fourni les spectres suivants, qui, excepté peut-être celui de la poudre, correspondent à des produits purs.

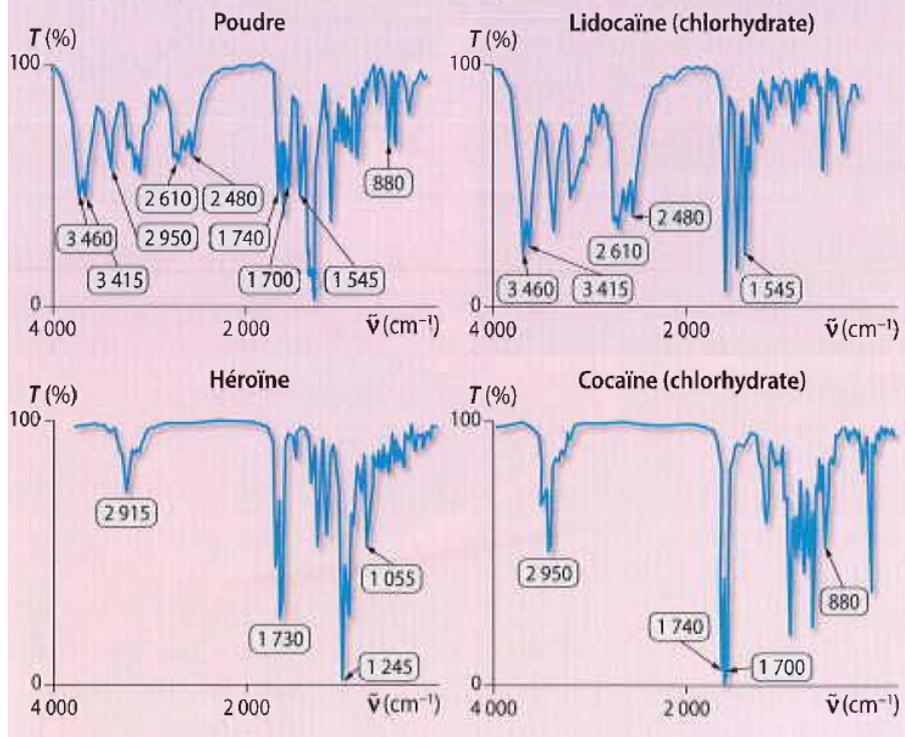


FIGURE 4 – Étude documentaire - Usage d'un spectre IR.