

Analyse spectroscopique

Vendredi 3 décembre 2021

Niveau : Terminale STL Option SPCL

Prérequis :

- spectre des ondes électromagnétiques ;
- énergie d'un photon;
- électronégativité des éléments chimiques ;
- représentation des molécules (formule topologique) ;
- nomenclature et groupes fonctionnels en chimie organique
- synthèse et contrôle de pureté

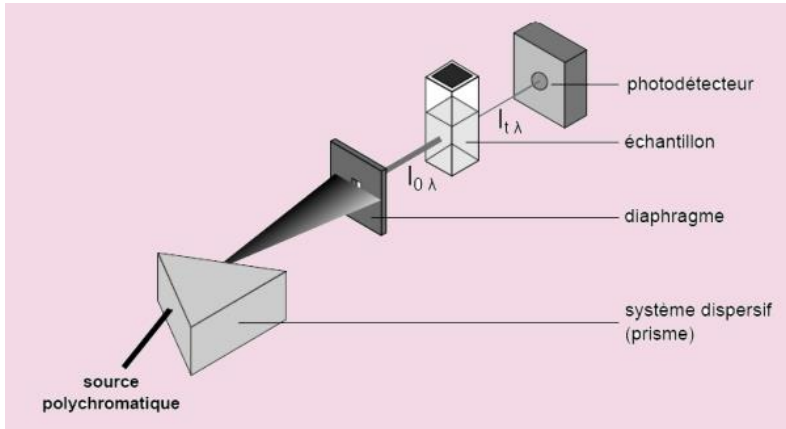
1^{ère} STL

Terminale STL

I. 1) Synthèse sur la spectroscopie UV-visible

Principe

Source :
Cultura Sciences



Loi de Beer-Lambert

Absorbance
(sans unité)

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell c$$

Largueur de
la cuve (cm)

Coefficient d'absorption
molaire (L.mol⁻¹.cm⁻¹)

Concentration
(mol.L⁻¹)

Précautions expérimentales

- penser à diluer les solutions (le spectrophotomètre sature pour des absorbances trop grandes)
- ne pas mettre ses doigts à l'endroit où la lumière va traverser la cuve (indiqué par une flèche)
- ne pas remplir les cuves à ras bord (risque de débordement dans le spectrophotomètre)

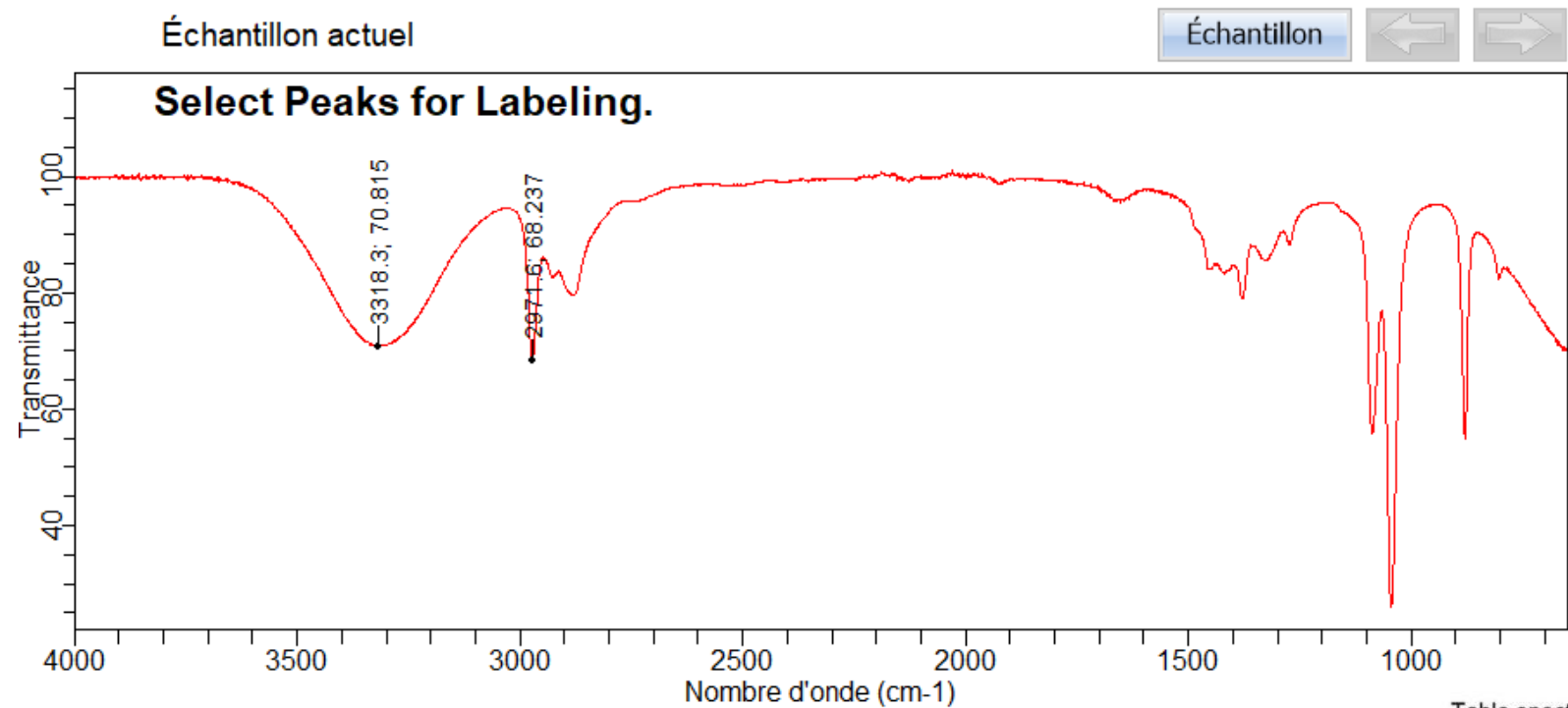
Questions classiques

Que signifie « faire le blanc » ? Pourquoi le fait-on ?
→ *Faire le blanc consiste à placer dans le spectrophotomètre une cuve qui contient uniquement le solvant. Cela permet de ne pas prendre en compte l'absorbance de la cuve et du solvant pour les prochaines mesures*

Pourquoi utilise-t-on la longueur d'onde λ_{max} qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce ?
→ *Cela permet de travailler au maximum de sensibilité de l'appareil, mais aussi de mesurer l'absorbance avec une meilleure précision*

II. 1) Spectroscopie Infrarouge

<https://www.youtube.com/watch?v=VmCfbYbVkl8>



Spectre Infrarouge de l'éthanol liquide à 95%

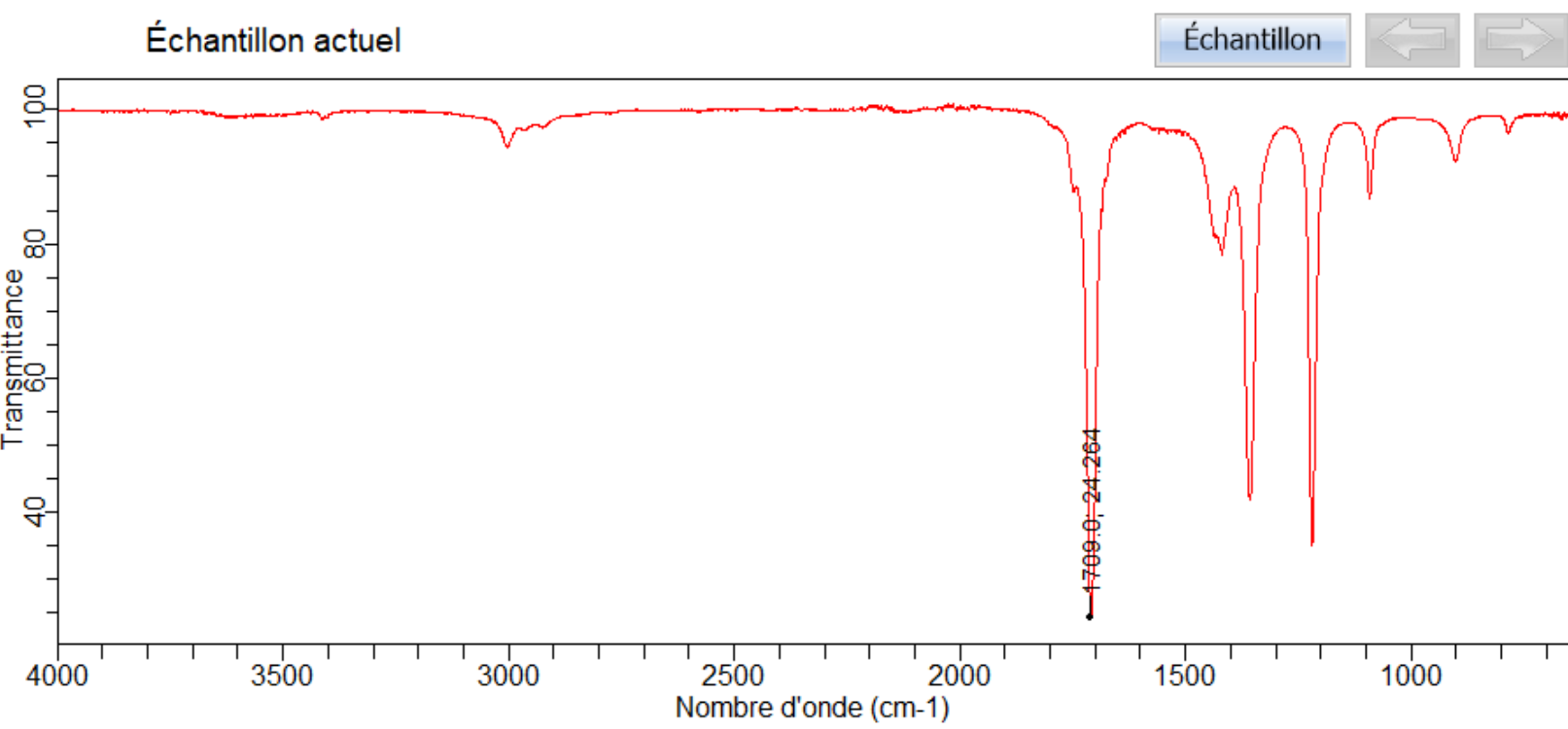
Exemple de table de données pour la spectroscopie IR

Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :
C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

II. 1) Spectroscopie Infrarouge



Spectre Infrarouge de l'acétone liquide

Table spectroscopique IR simplifiée :

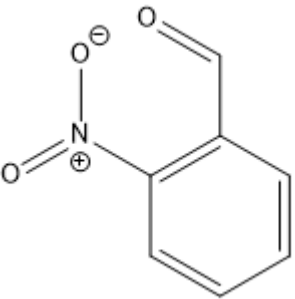
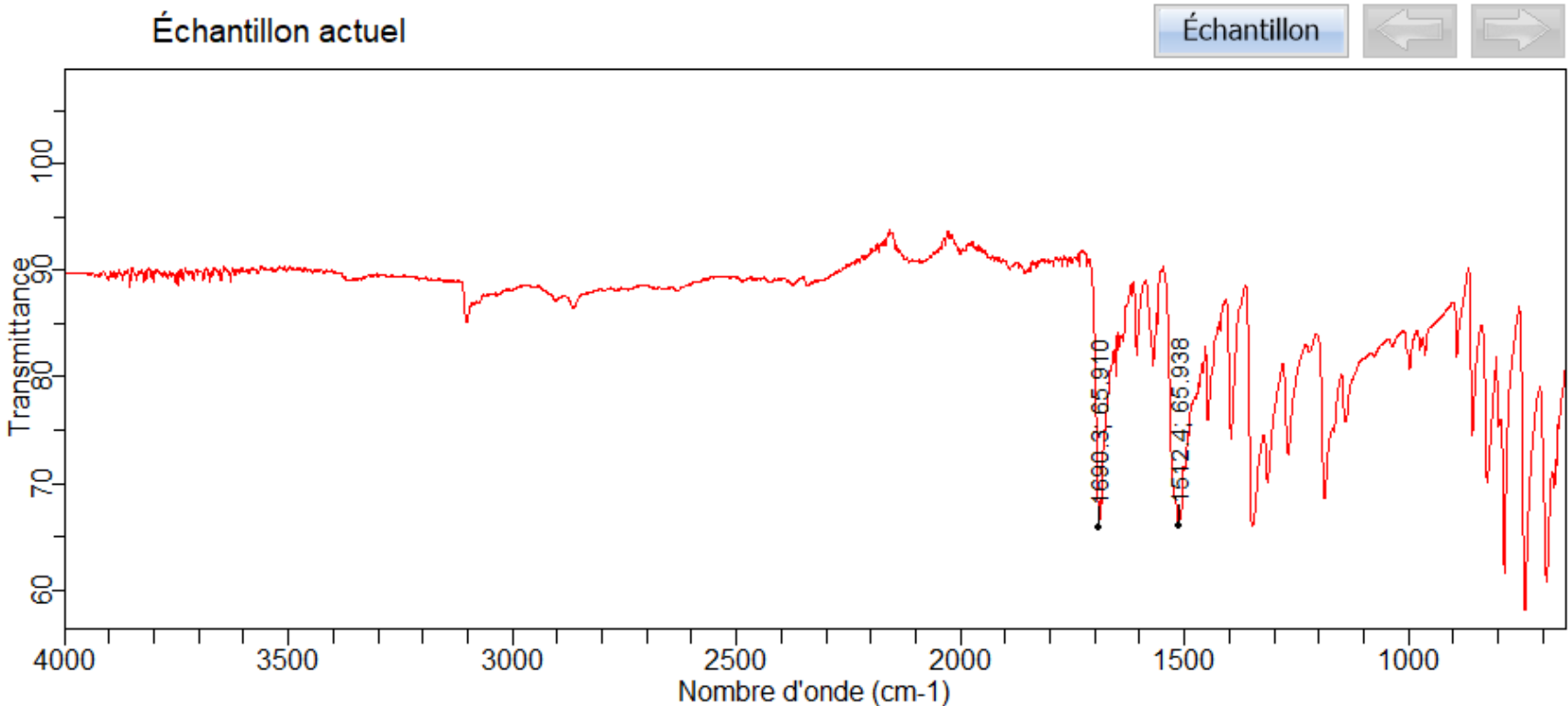
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

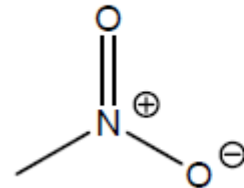
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

II. 1) Spectroscopie Infrarouge



Spectre Infrarouge du 2-nitrobenzaldéhyde solide

nitro compounds



1500-1600, asymmetric (strong)
1300-1390, symmetric (medium)

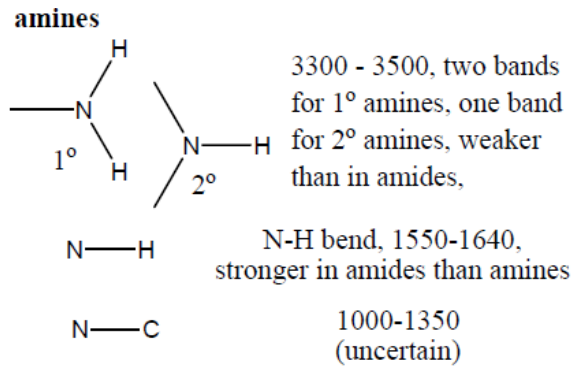
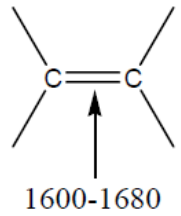
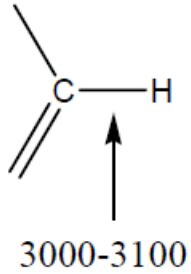
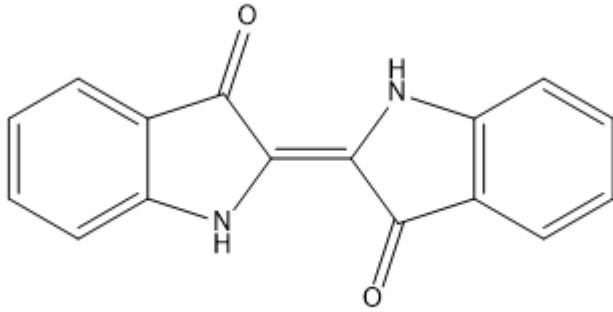
Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

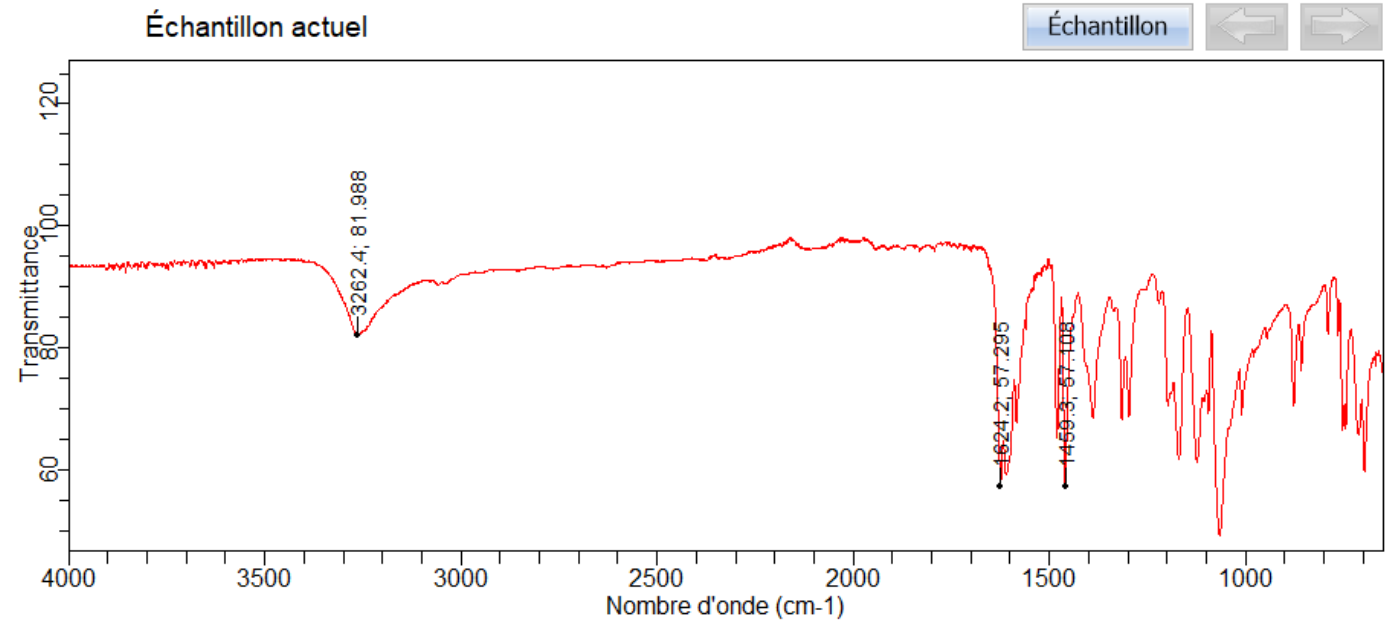
Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

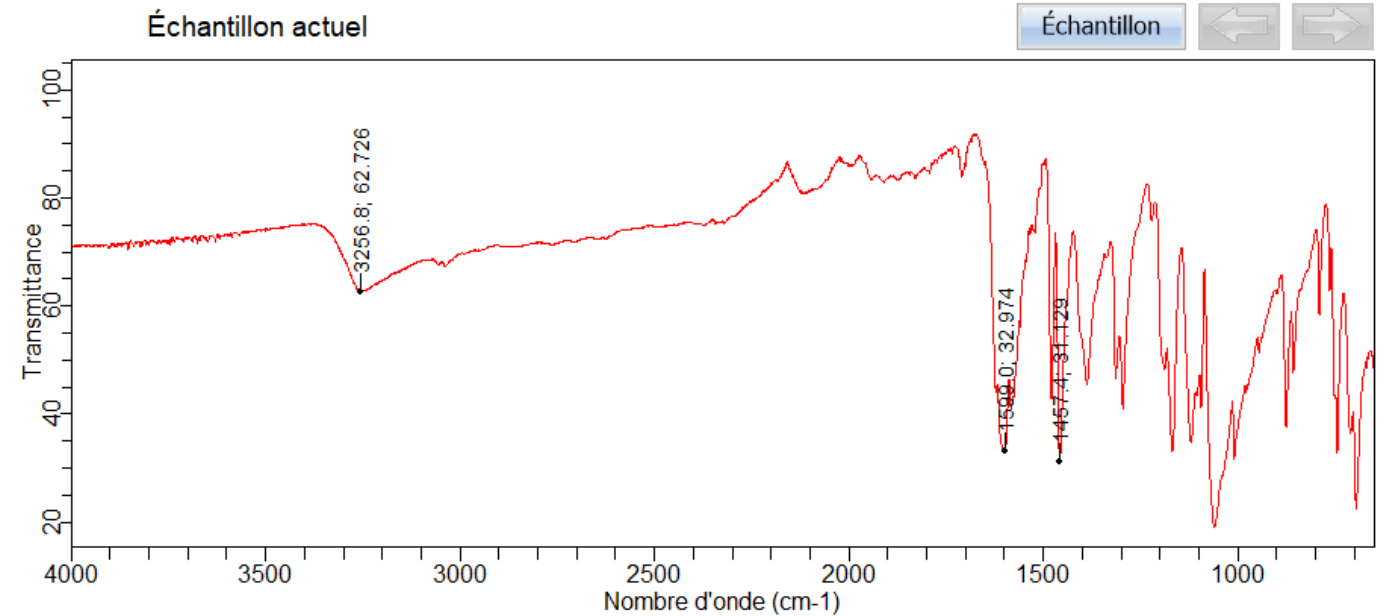
II. 1) Spectroscopie Infrarouge



Extraits de *Spectroscopy Tables* (Beauchamp)



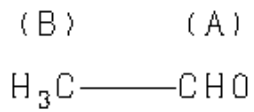
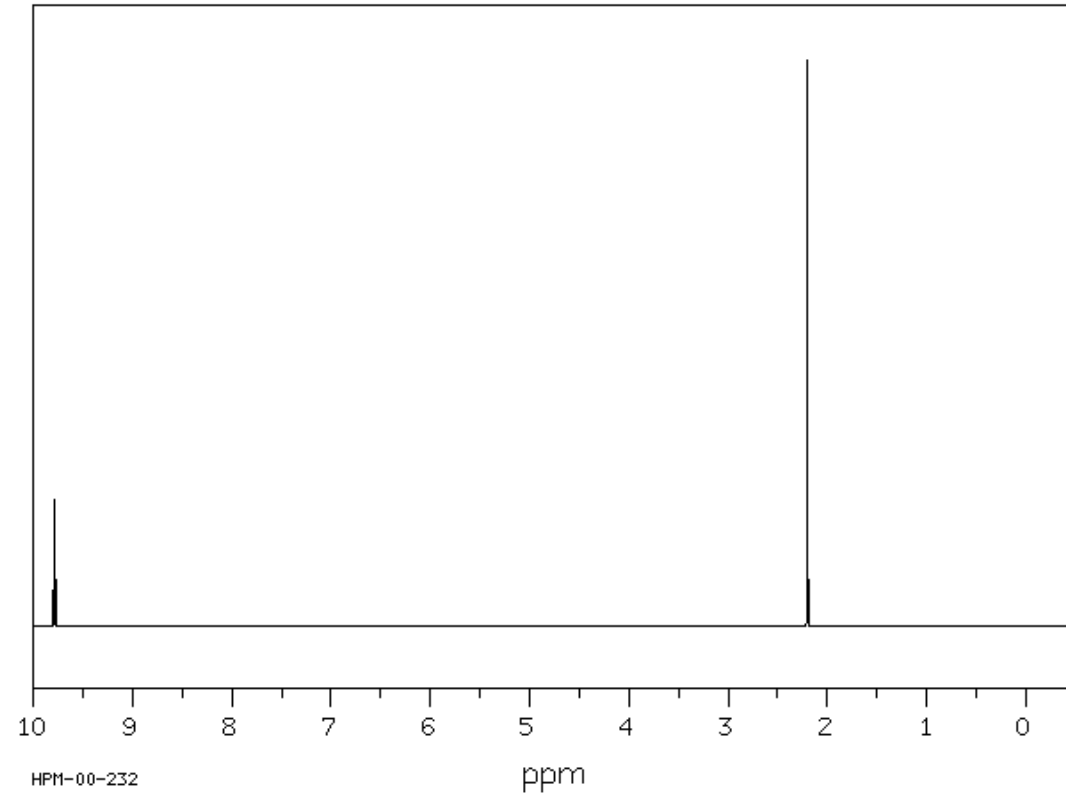
Spectre IR de l'indigo commercial solide



Spectre IR de l'indigo synthétisé solide

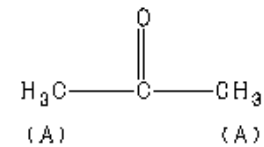
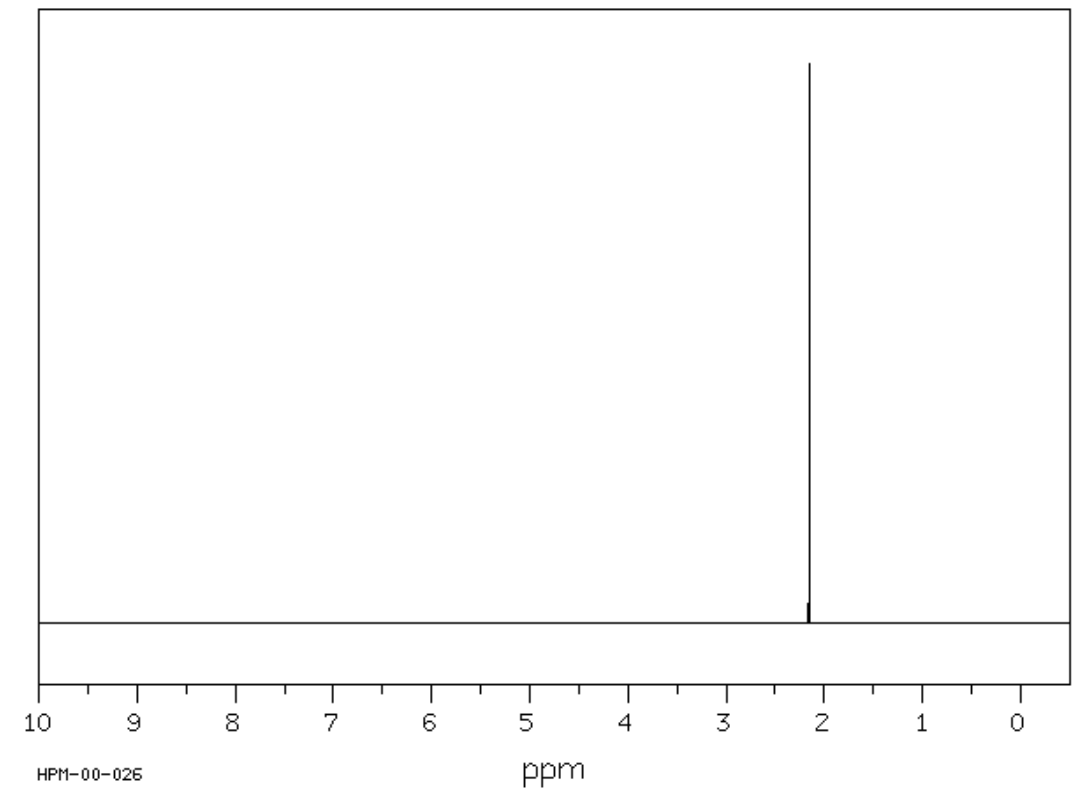
II. 2) Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

acetaldehyde



Parameter	ppm	Hz
D(A)	9.789	
D(B)	2.206	
J(A,B)		2.9

acetone

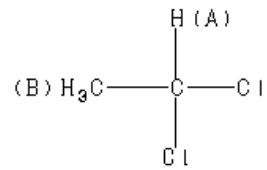
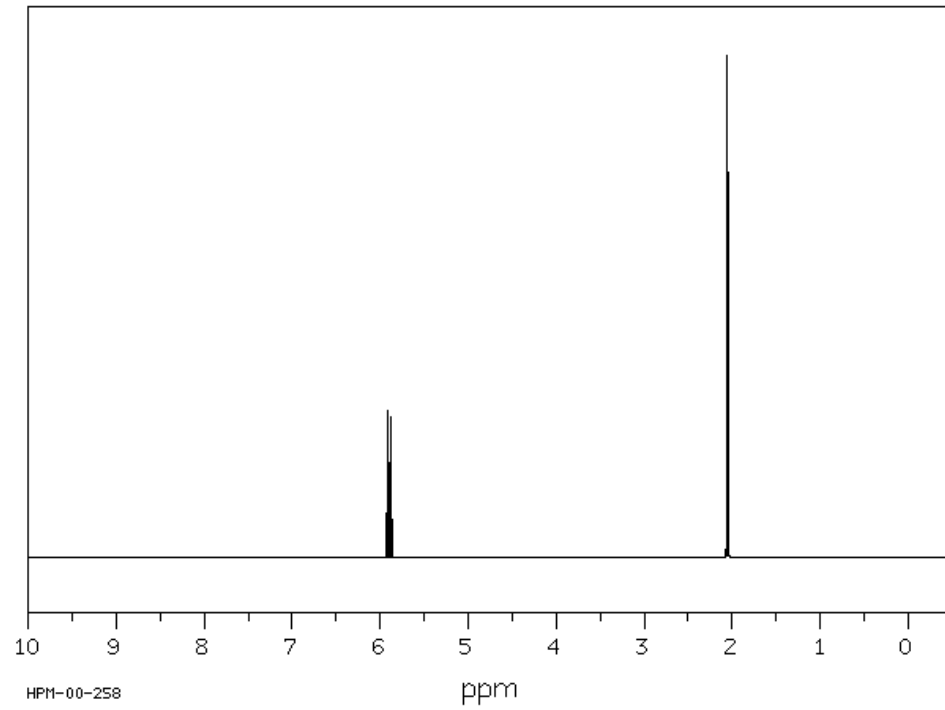


Parameter	ppm	Hz
D(A)	2.162	

Notion de groupe de protons équivalents

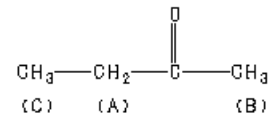
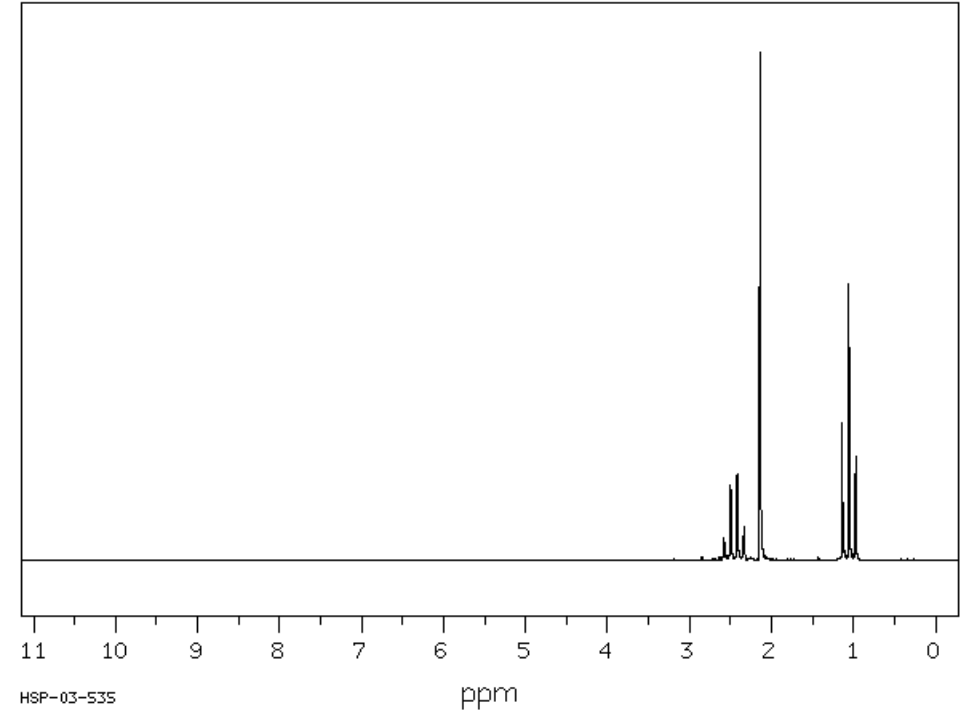
II. 2) Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

1,1-dichloroethane



Parameter	ppm	Hz
D(A)	5.898	
D(B)	2.061	
J(A,B)		6.0

2-butanone

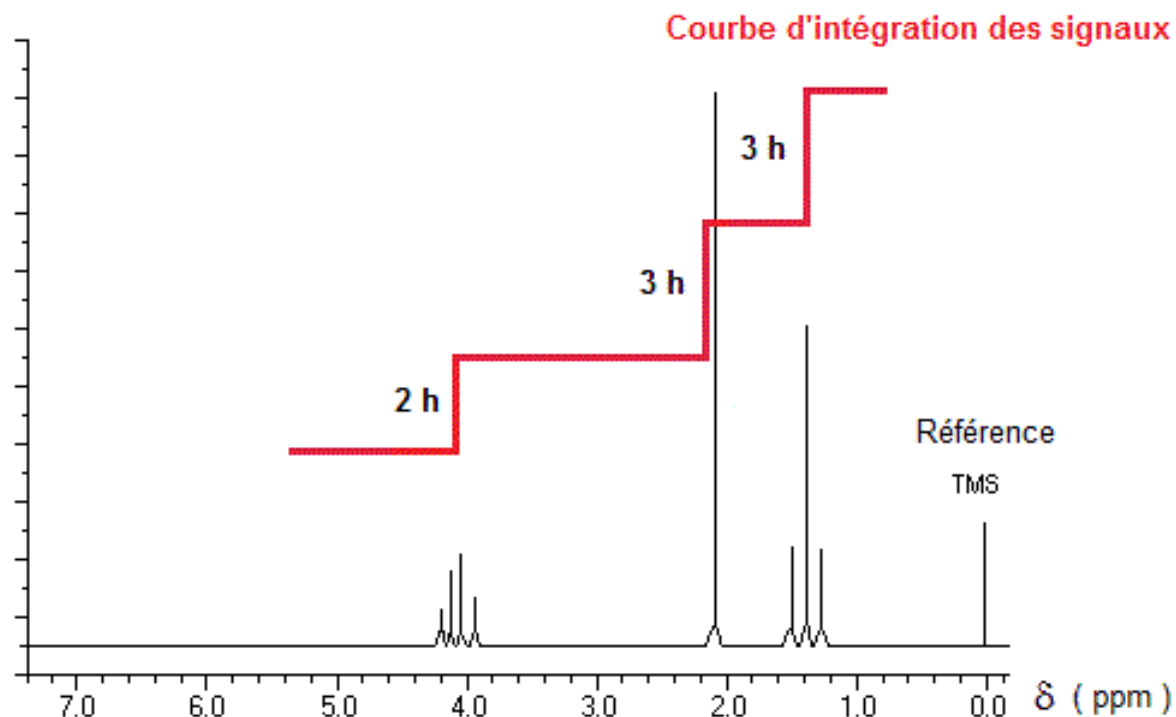


Assign.	Shift(ppm)
A	2.449
B	2.139
C	1.058

Influence des carbones voisins : règle des n+1-uplets

II. 2) Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

Spectre de RMN de l'éthanoate d'éthyle



Courbe d'intégration en RMN

(TMS : tétraméthylsilane)

Exemple de table de déplacements chimiques en RMN du proton

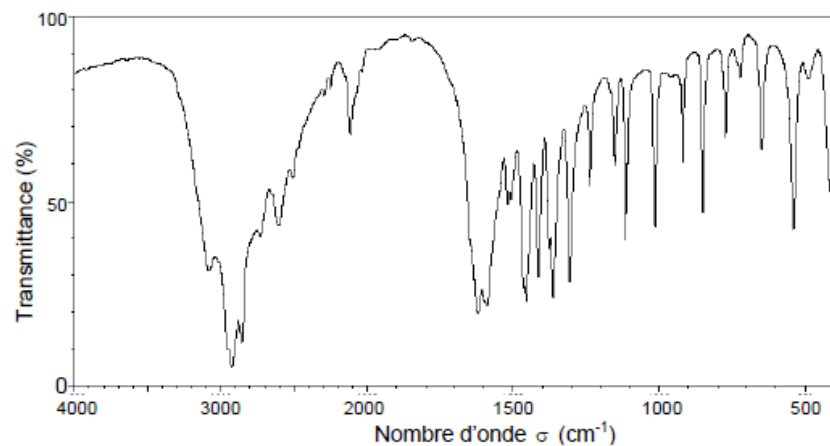
Type of C-H	δ (ppm)	Description of Proton
R-CH ₃	0.9	alkyl (methyl)
R-CH ₂ -R	1.3	alkyl (methylene)
R ₃ C-H	1.5-2	alkyl (methine)
CH ₃	1.8	allylic (C is next to a pi bond)
R-C(=O)-CH ₃	2-2.3	α to carbonyl (C is next to C=O)
Ar-CH ₃	2.3	benzylic (C is next to Ph)
RC $\equiv$ C-H	2.5	alkynyl
R ₂ N-CH ₃	2-3	α to nitrogen (C is attached to N)
R-CH ₂ -X	2-4	α to halogen (C is attached to Cl, Br, I)
RO-CH ₃	3.8	α to oxygen (C is attached to O)
R-CH ₂ -F	4.5	α to fluorine (C is attached to F)
R ₂ C=CH ₂	5-5.3	vinyl (H is attached to alkene C)
Ar-H	7.3	aromatic (H is on phenyl ring)
R-C(=O)-H	9.7	aldehyde (H is on C=O)

Note: aldehyde (-CHO) proton usually does not couple with neighboring H's so appears as a singlet

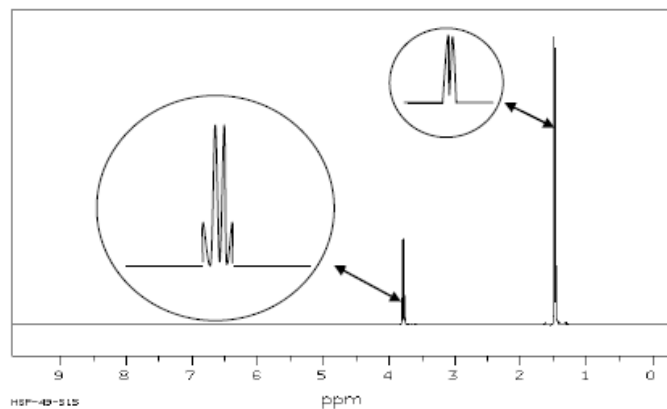
II. 3) Exemple d'application (Bac S Polynésie Française 2016)

Composé A

Spectre IR

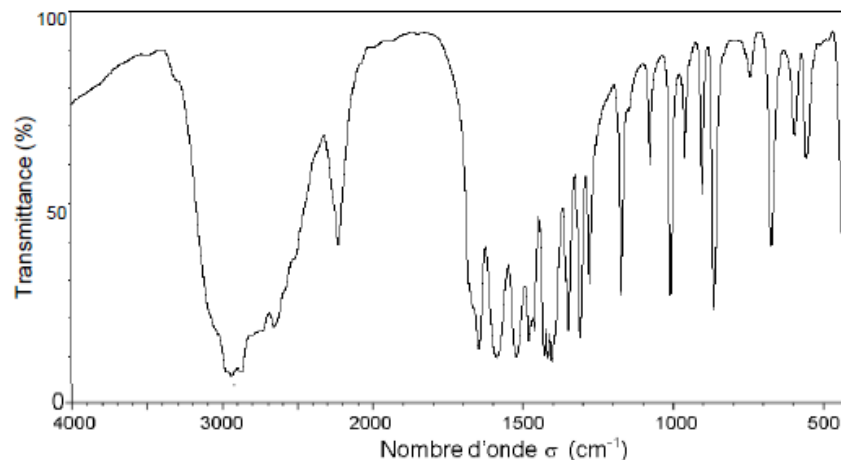


Spectre RMN (obtenu dans des conditions permettant d'éliminer les signaux relatifs à N-H et à O-H)

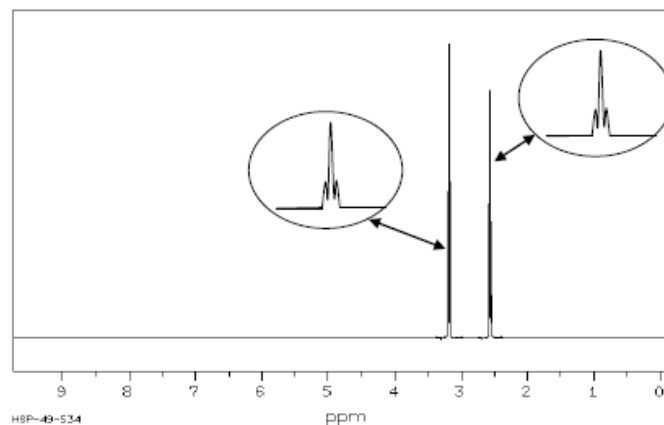


Composé B

Spectre IR



Spectre RMN (obtenu dans des conditions permettant d'éliminer les signaux relatifs à N-H et à O-H)



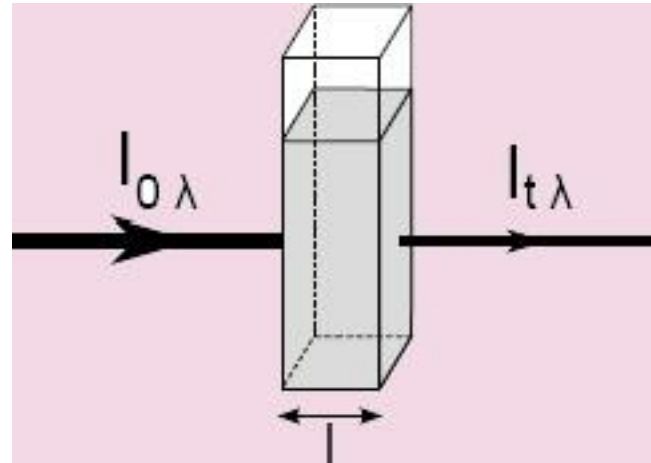
Bandes d'absorption IR de quelques liaisons :

Liaison	Nombres d'onde (cm ⁻¹)
C-H	2850 - 3020
C=O (aldéhyde)	1720 - 1740
C=O (acide carboxylique)	1700 - 1720
C=O (ester)	1735 - 1750
C=O (acide aminé)	1590 - 1600
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300 (bande large)
O-H (alcool)	3200 - 3550
N-H (amine)	3250 - 3400
N-H (acide aminé)	2600 - 3100

Ressources bibliographiques

- *Spectroscopy Tables*, Beauchamp
- *La chimie expérimentale 2. chimie organique et minérale* (2008), Romain Barbe & Jean-François Le Maréchal (p,156)
- https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_107-95-9_IR1.htm
- https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/les-origines-de-l-irm-la-resonance-magnetique>
- <https://www.youtube.com/watch?v=VmCfbYbVkl8>

Complément (spectroscopie UV-visible)



$$I(x) - I(x + dx) = \alpha c I(x) dx$$

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha c I(x)$$

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha c x}$$

$$A = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \alpha \ell c$$