

Fiche synthèse pour LC : Analyse Spectroscopique (Terminale STL option SPCL)

Arnaud Le Diffon[†], DER de physique, ENS Paris-Saclay
Responsable du M2 FESup physique

Table des matières

1	Objectifs pédagogiques de la LC	1
2	Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)	1
3	Prérequis	2
4	Introduction didactique	2
5	Introduction générale de la leçon	2
6	Proposition de plan	3
6.1	Analyse spectroscopique quantitative	3
6.2	Analyse spectroscopique structurale	3
7	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	3
8	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	3
9	Questions posées à l'issue de la présentation	4
9.1	Elèves	4
9.2	Examinateur.	4
9.3	Geste imposé : Electrodes pour pH.	4
10	Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels	5
11	Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon	5
12	Bibliographie pour construire la leçon	5

1 Objectifs pédagogiques de la LC

Extrait du programme officiel de terminale STL (p.231/249) :

- ▷ interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée ;
- ▷ attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée ;
- ▷ identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données ;
- ▷ concevoir et mettre en oeuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie ;
- ▷ tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableur.

2 Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)

- ▷ comprendre que les trois types de spectroscopie (UV-visible, IR, RMN) reposent sur des phénomènes physiques différents et sont complémentaires dans la détermination de structures ;
- ▷ savoir lire un spectre et en tirer les informations utiles à l'aide d'une table de valeurs (nombres d'ondes associés aux vibrations d'élongation de liaison, déplacements chimiques de certains types de protons) ;

- ▷ développer des connaissances expérimentales pour l'utilisation d'un spectrophotomètre (savoir qu'il faut faire le blanc, repérer une saturation et savoir qu'il faut diluer pour palier ce problème, savoir comment tenir la cuve) ;
- ▷ savoir résoudre un exercice de détermination de structure en utilisant un spectre IR et un spectre RMN.

3 Prérequis

- ▷ spectre des ondes électromagnétiques, rayonnements gamma, X, UV, visible, IR, micro-ondes, ondes radio (première STL) ;
- ▷ spectres d'émission et spectres d'absorption (première STL) ;
- ▷ photon, énergie d'un photon (première STL) ;
- ▷ électro-négativité des éléments chimiques (première STL)
- ▷ synthèse et contrôle de pureté en chimie organique (terminale STL)
- ▷ nomenclature et groupes fonctionnels en chimie organique (terminale STL).

4 Introduction didactique

J'ai conçu ce cours d'analyse spectroscopique à la lumière de deux éléments : d'une part, bien sûr, le programme de terminale STL option SPCL, d'autre part l'élément imposé de la leçon qui consiste à réaliser un dosage par étalonnage. Il y avait pour moi un compromis à trouver entre ce dosage qui présuppose la présentation de la spectroscopie UV-visible, et l'enseignement de méthodes d'analyse de spectres infrarouges et de spectres par résonance magnétique nucléaire, qui sont nouvelles pour les élèves et qui requièrent davantage de temps pour les expliquer, en particulier la RMN.

Puisque le programme officiel oriente l'étude des spectroscopies IR et RMN sur l'analyse et l'identification de molécules, j'ai décidé d'occulter les aspects théoriques qui sont liés à ces deux techniques, et de faire en sorte que les élèves deviennent opérationnels sur des exercices simples en multipliant les exemples. Notamment, j'espère avoir le temps de conclure ce cours sur un exercice d'analyse de spectres, issu d'une annale du baccalauréat, et qui met en évidence la complémentarité des informations obtenues par spectroscopie IR et RMN.

Au contraire, pour la partie sur la spectroscopie UV-visible, les aspects théorique et expérimental sont importants. Pour gagner du temps sur le reste de la leçon tout en aidant les élèves à mémoriser les idées essentielles, j'ai choisi de synthétiser sous forme de tableau tout ce qu'il y a à savoir sur la spectroscopie UV-visible et de considérer ces informations comme des rappels du programme de première. Cependant, je tâcherai d'insister sur tous les aspects pratiques d'un protocole de dosage par étalonnage puisque les élèves devront dès ce cours développer les compétences expérimentales exigées par le programme officiel. Ces compétences seront confirmées par une séance de TP ultérieure.

Enfin, il m'a semblé intéressant de placer cette leçon dans la continuité d'une séquence pédagogique sur les synthèses et les contrôles de pureté en chimie organique. L'idée sous-jacente était de montrer aux élèves de manière très pragmatique pourquoi on étudie ces spectres, plutôt que de les livrer à de banales résolutions d'exercices. Par ailleurs, l'utilisation d'un exemple filé me permet de mettre en évidence que les différentes techniques de spectroscopie nous donnent des informations complémentaires sur la molécule d'intérêt : ici l'indigo.

5 Introduction générale de la leçon

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la spectroscopie : un ensemble de techniques basées sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique.. Nous allons au travers de ce cours présenter trois types de spectroscopie qui reposent sur l'utilisation de rayonnements d'énergie diverses (Ultraviolets, visibles, infrarouges), et qui fournissent ainsi des informations différentes et complémentaires sur la matière étudiée.

Nous allons proposer deux modes d'analyse spectroscopique :

- une analyse quantitative au travers du dosage par étalonnage ;
- une analyse structurale de molécules à l'aide des spectroscopies par résonance magnétique nucléaire et infrarouge.

Contexte : synthèse de l'indigo. On ne peut pas mesurer $T_{fus} = 360^{\circ}C$ avec un banc Köfler, on va donc utiliser la spectroscopie pour contrôler la pureté de l'indigo synthétisé.

6 Proposition de plan

6.1 Analyse spectroscopique quantitative

► Retour sur la spectroscopie UV-visible

► Application au dosage par étalonnage

Transition didactique : La spectroscopie UV-visible permet, comme nous venons de le voir, de déterminer la concentration d'une espèce colorée dans une solution. Mais cette technique se restreint donc à un groupe de molécules spécifiques (celles qui absorbent dans l'ultraviolet ou le visible). De plus, elle ne nous donne que très peu d'informations sur la structure des molécules en jeu. Nous allons dans la suite développer deux techniques spectroscopiques qui visent à sonder la matière pour en tirer des informations sur la structure d'une molécule.

6.2 Analyse spectroscopique structurale

► Spectroscopie Infrarouge

► Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

► Exemple d'application

7 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

- ▷ cette leçon a permis d'introduire le dosage par étalonnage, mais il existe d'autres méthodes pour doser un composant (déterminer sa concentration dans une solution) : par exemple le dosage par titrage qui fait l'objet du prochain chapitre
- ▷ si les réactifs ou les produits d'une réaction absorbent dans l'UV visible, on se rend compte qu'un suivi de l'avancement de la réaction au cours du temps est possible par spectrophotométrie. On peut ainsi étudier la cinétique de la réaction, c'est-à-dire la vitesse à laquelle elle se réalise : ce sera l'objet du prochain chapitre

8 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

Élément imposé : réaliser un dosage par étalonnage

- ▷ synthèse de l'indigo (2-nitrobenzaldéhyde et acétone en milieu basique, voir Barbe) ;
- ▷ essorer avec un fritté, laver à l'eau puis à l'éthanol, passer le solide résiduel à l'étuve pour préparation de la solution à doser ;
- ▷ réalisation d'une échelle de teinte pour doser un composé coloré (indigo), l'indigo est peu soluble dans l'acétone, notre solution mère avait pour concentration $c_0 = 1.68 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1}$;
- ▷ réaliser de la courbe d'étalonnage en préparation en diluant la solution mère avec de l'acétone ;
- ▷ réaliser une solution à doser (2.7 mg d'indigo dissout dans un bécher puis introduit dans une fiole jaugée 100.00 mL), placer en direct le point pour l'échantillon ;
- ▷ montrer avec des tubes à essai que la solution absorbe davantage quand elle est concentrée (lien avec Beer-Lambert) ;
- ▷ réalisation en préparation le spectre IR de molécules avec des groupes fonctionnels différents (éthanol, acétone, 2-nitrobenzaldéhyde) ;
- ▷ comparaison des spectres IR de l'indigo (solide) commercial et de celui synthétisé pour contrôler la pureté, idem avec les spectres RMN (mais nous n'avons pas réussi à obtenir de bons spectres RMN avec Laure-Lise).

NB : J'indique ici toutes les expériences prévues pour la leçon mais tout ne peut pas être fait dans le temps imparti. Le jour de l'oral, on ne peut pas réaliser de spectre IR en direct, il faut en préparation fournir des échantillons à un technicien qui réalisera les spectres pour nous. Pas de RMN possible en préparation.

9 Questions posées à l'issue de la présentation

9.1 Elèves

- ▷ On se place à λ_{max} pour réduire l'incertitude sur A, mais pourquoi λ pourrait varier? *Résolution du spectrophotomètre : pas de 1 nm utilisé pour les spectres.*
- ▷ Pourquoi l'essorage dans cette leçon et pas une autre? *L'idée était de faire le lien avec un chapitre qui aurait eu lieu avant, sur les synthèses en chimie organique et le contrôle de pureté.*
- ▷ Description détaillée des gestes?
- ▷ Pourquoi utiliser l'acétone comme solvant? *Indigo peu soluble dans l'eau et l'éthanol. Soluble dans le dichlorométhane mais toxique.*
- ▷ Pourquoi avoir choisi l'indigo? *Possibilité d'utiliser les trois spectroscopies, exemple filé.*
- ▷ Quels outils pour réaliser l'échelle de teinte? *Fioles jaugées et pipette pasteur, précision à la goutte près.*
- ▷ Explication du remplissage au 2/3 pour éviter la contraction de volume? *Volume molaire de l'espèce dans un mélange différente de celle du corps pur du fait des interactions entre les molécules.*
- ▷ Pourquoi la droite d'étalonnage ne semble pas linéaire? *Problème de solubilité de l'indigo et forte volatilité de l'acétone.*
- ▷ Pourquoi avoir parlé de l'énergie d'un photon pour la vibration des molécules en spectroscopie infrarouge?
- ▷ Quel niveau est attendu pour les élèves au niveau des incertitudes? Pourquoi avoir autant détaillé? *Exposition aux incertitudes pour qu'ils se posent la question lors des TP. Formule de propagation donnée mais les incertitudes sur la masse/le volume sont accessibles pour des élèves de terminale.*
- ▷ Pour préparer l'échelle de teinte, utilise-t-on la même cuve à chaque fois? *C'est mieux puisqu'on a fait le blanc avec cette cuve mais il est vrai que cela pose question quand à la propreté de la cuve, il faudrait étudier ce qui est le plus problématique entre même cuve mal lavée et cuve différente. Contrainte sur les cuves (en verre) du fait de la réaction de l'acétone avec les cuves en plastique.*
- ▷ Les élèves connaissent-ils les bornes de l'UV-visible? *Oui, prérequis sur les domaines des ondes électromagnétiques. Mais pas eu le temps de rappeler les ordres de grandeurs pendant la leçon.*

9.2 Examineur

- ▷ Est-ce que les élèves découvrent le dosage par étalonnage en terminale? *Non, dès la classe de première ils doivent savoir concevoir et mettre en œuvre un protocole, difficile de voir la différence entre première et terminale.*
- ▷ Différence d'exigibles entre la première et la terminale? *Spectroscopie RMN en plus.*
- ▷ Comment expliquer la RMN à un étudiant curieux en première année post-bac?
- ▷ Qu'est-ce qui était prévu dans la partie sur la RMN qui n'a pas été traitée par manque de temps? *Exemple simples pour introduire petit à petit les protons équivalents, les multiplets, l'intégration des massifs, le déblindage.*
- ▷ Message à retenir de la leçon? *Différentes formes de spectroscopie. Infos complémentaire. Exemple d'une annale (partie 2.3). Dosage par étalonnage. Prise d'autonomie par les élèves lors de TP.*
- ▷ Comment expliquer le principe de la RMN à un étudiant de première année post-bac? Quels niveaux d'énergie sont associés à cette technique?
- ▷ Raisons pédagogiques pour avoir exprimé les concentrations en mol.L^{-1} ? Est-ce une volonté de le prononcer "litre moins un"? *Prendre l'habitude de passer en molaire pour les tableaux d'avancement, ambiguïté possible avec l'utilisation de la barre oblique pour des unités plus complexes.*
- ▷ Difficultés principales pour un élève? *Pas d'expérimental pour la RMN, interprétation délicate et mélange possible entre différentes notions (multiplicité du signal, nombre de signaux, intégration). Rédaction de protocole.*

9.3 Geste imposé : Electrodes pour pH

Préparer un montage pour une mesure de pH : électrode de référence (AgCl saturé) et électrode de verre, ou électrode combinée (avec la référence intégrée). On doit ensuite étalonner le pH-mètre à l'aide de deux solutions tampon.

10 Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels

Les messages à retenir dans cette leçon :

- ▷ il existe plusieurs types de spectroscopie ;
- ▷ elles apportent des informations complémentaires ;
- ▷ la spectroscopie IR et la spectroscopie RMN permettent de réaliser une analyse structurale (détermination de la structure d'une molécule).

Les difficultés à prévoir pour les élèves :

- ▷ pas d'aspect expérimental tangible pour la spectroscopie RMN ;
- ▷ confusions possibles entre les différentes caractéristiques du signal (multiplicité, intégration, nombre de groupes de protons équivalents), il faut donc être particulièrement clair et rigoureux quand on l'introduit ;

Autres remarques :

- ▷ préciser que les élèves doivent penser à diluer leurs solutions seulement s'ils observent une saturation, et pas systématiquement
- ▷ il n'est pas nécessaire de construire sa leçon autour de l'élément imposé, essayer de revoir cette leçon en gagnant du temps sur la première partie pour traiter la RMN, utiliser le dosage par étalonnage pour faire le lien avec le programme de première ;
- ▷ il y a *a priori* encore débat sur les ajustements linéaires plutôt qu'affines, même si l'on cherche à modéliser une loi linéaire comme celle de Beer-Lambert ;
- ▷ penser à préparer un support pour l'introduction didactique ainsi que les différentes manipulations expérimentales ;
- ▷ cette leçon est l'occasion d'utiliser des concentrations massiques ; un élève qui maîtrise les raisonnements en massique a probablement plus de recul qu'un élève qui revient systématiquement en molaire.

11 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- ▷ Bac S Polynésie Française 2016 : étude de l'alanine, loi de Hooke

12 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ *La chimie expérimentale 2. chimie organique et minérale* (2008), Romain Barbe & Jean-François Le Maréchal (p.156)
- ▷ <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction>
- ▷ <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/les-origines>
- ▷ https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_107-95-9_IR1.htm
- ▷ <https://www.youtube.com/watch?v=VmCfbYbVkl8>

- BONNE PRÉPARATION -