

Chapitre n°4 : Analyse spectrale

Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectres UV-visible Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.	<i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.</i> Exploiter des spectres UV-visible.
Spectres IR Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.	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 alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
Spectres RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : - du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.	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.

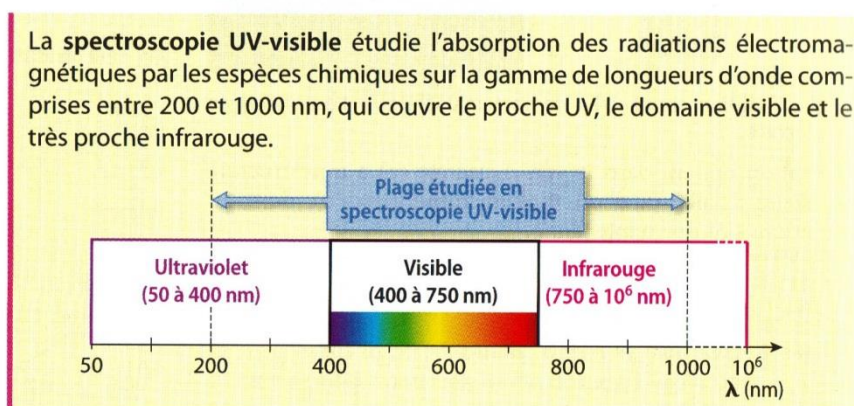
I. Spectres UV-visible

1. Spectroscopie

C'est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière.

Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion.

Domaines de l'ultraviolet et du visible :



Nombre de **composés organiques et inorganiques** absorbent les rayonnements électromagnétiques dans cette gamme de longueurs d'onde.

Exemple L'ion Cu^{2+} (aq) est un ion inorganique qui absorbe à la fois dans l'UV et dans le visible [voir activité 3 p. 174].

Nombre de composés organiques et inorganiques absorbent les rayonnements électromagnétiques dans cette gamme de longueurs d'onde : l'ion Cu^{2+} absorbe dans le visible et l'UV.

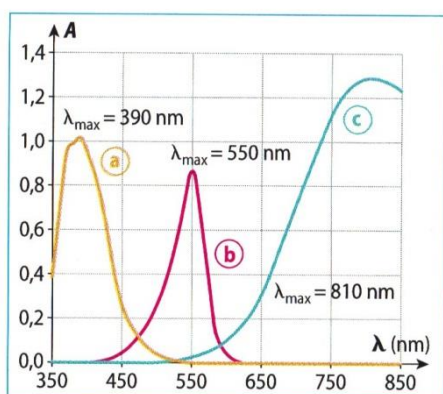
La courbe de l'absorbance A ou de la transmittance T , en fonction de la longueur d'onde λ , constitue le spectre UV-visible de la solution contenant l'espèce étudiée.

Remarque : $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$

Exemple : si la solution n'absorbe pas une radiation incidente, alors $T = 1$ (100 %) et $A = 0$.

Le plus souvent, le spectre comporte plusieurs bandes larges d'absorption, caractérisées par leur

longueur d'onde au maximum d'absorption $\lambda_{\max}$.



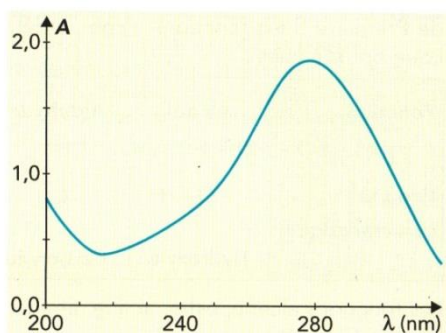
14 Spectres UV-visible : a. d'une solution de picrate de sodium, de couleur jaune ; b. d'une solution de phénolphthaléine de pH = 12, de couleur rose ; c. d'une solution de sulfate de cuivre, de couleur bleue.

Spectrophotométrie

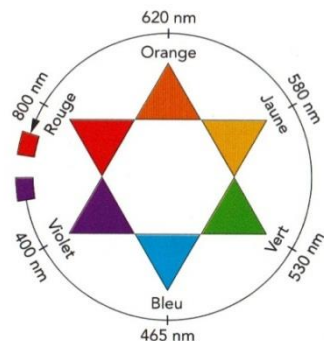
Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \cdot l \cdot c$

avec : A : absorbance ; ϵ : coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; c : concentration molaire et l : longueur de la cuve.

II. Spectre et couleur



Doc. 1 La propanone ou acétone (incolore) n'absorbe que dans l'ultraviolet.



Doc. 2 Couleurs et ordres de grandeur des longueurs d'onde des radiations visibles. Deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.

Cette cétone est incolore et n'absorbe que dans l'UV.

Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible.

En cas d'absorption, la couleur de l'espèce est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées.

Ex : Cu^{2+} absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ et est bleu-vert.

Ex : Cr^{3+} : absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ soit violet : couleur donc jaune

et $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ orangé : couleur donc bleu ; par synthèse additive jaune+bleu = vert pour cet ion.

Lien entre couleur perçue et structure chimique

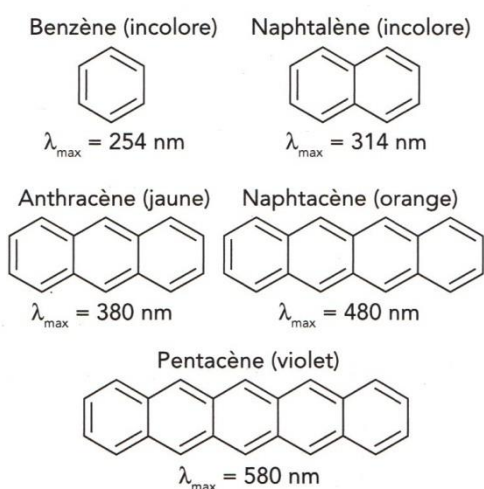


fig. composés dérivés du benzène

Plus une molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde (d'absorption).

III. Nomenclature des composés organiques

Alcool : $\text{R}-\text{OH}$ (groupe hydroxyle)

Aldéhyde : $\text{R}-\text{CO}-\text{H}$

Cétone : $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$

Acide : $\text{R}-\text{COOH}$

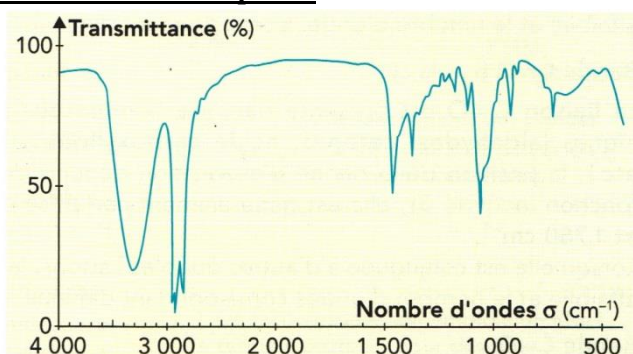
Alcène : $-\text{C}=\text{C}-$

Ester : $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$

Alcènes :

IV. Le spectre IR

1. Présentation d'un spectre



Doc. 9 Spectre infrarouge de l'hexan-1-ol :
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Ordonnée : transmittance T. (si T = 100 % il n'y a pas d'absorption), les bandes d'absorption pointent vers le bas.

Abscisse : nombre d'onde Abscisse : nombre d'onde σ ($\sigma = 1/\lambda$) en cm^{-1} .

2. Origine du spectre

Vibration des molécules

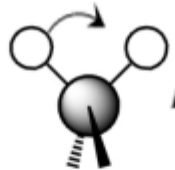
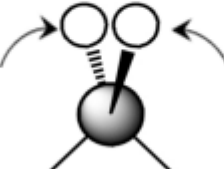
Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

Figure 5 : exemples des modes de vibration d'un groupement CH_2

Un spectre IR renseigne sur la nature des liaisons et donc sur ses groupes fonctionnels.

3. Bandes d'absorption caractéristiques

A part la bande C-O vers $\sigma = 1070 \text{ cm}^{-1}$, seules les bandes telles que $\sigma > 1400 \text{ cm}^{-1}$ sont utilisées.

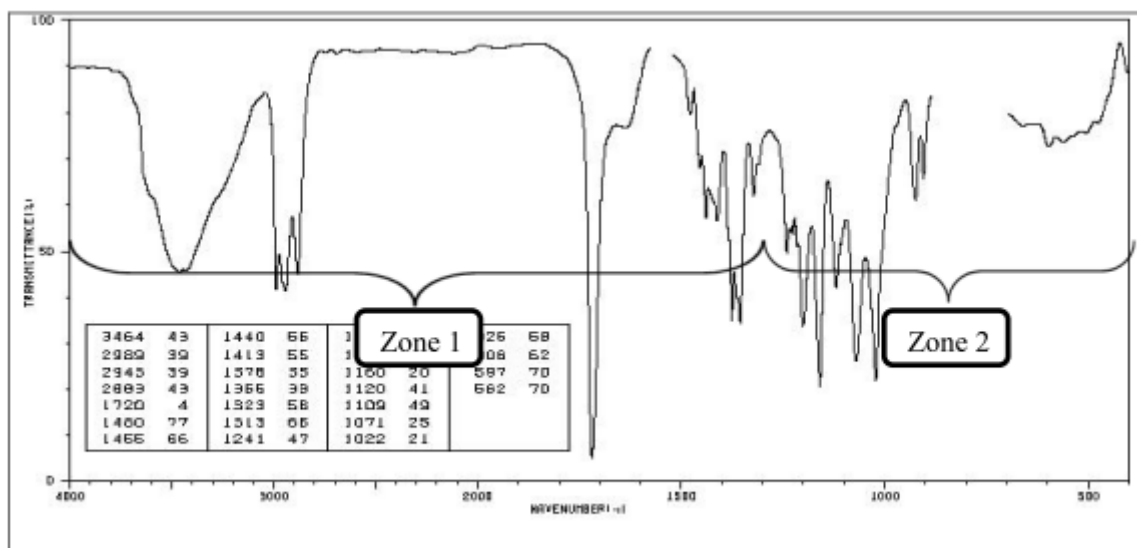


Figure 8 : Exemple de spectre d'absorption IR

Zone 2 : zone des empreintes digitales.

L'analyse spectrale montre que : plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption d'élongation σ est élevé.

- Cas de la liaison O-H

Etat gazeux : O—H : bande d'absorption forte et fine vers 3620 cm^{-1} (pas de liaison hydrogène).

Etat liquide : bande large et forte de 3200 à 3400 cm^{-1} .

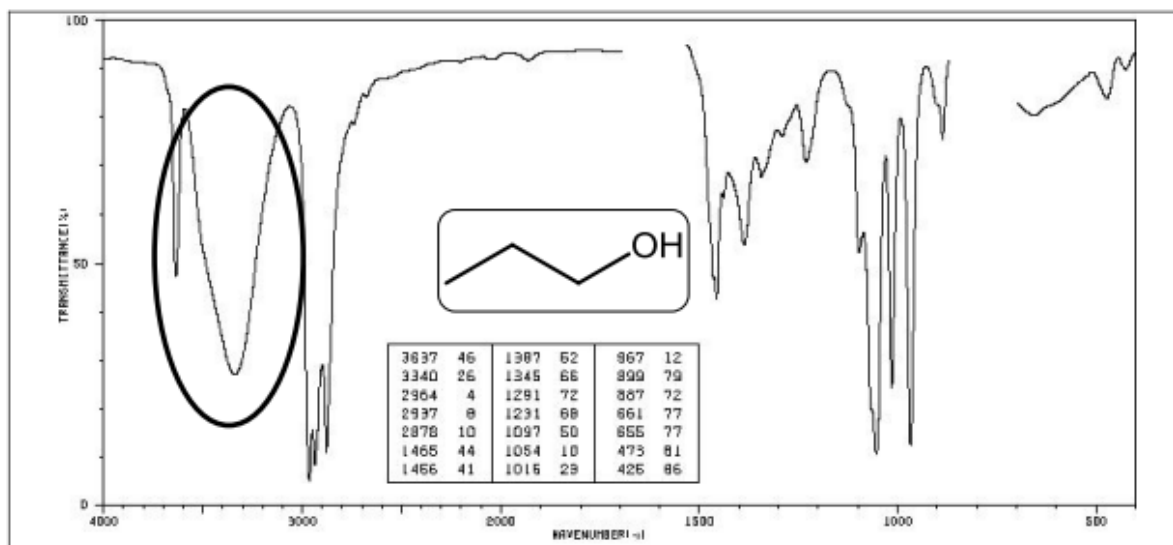


Figure 15 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

Les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'alcool affaiblissent les liaisons covalentes O—H. En conséquence il y a abaissement de σ et élargissement de la bande.

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O — H (alcool libre)	élongation	3580 — 3670	Forte, fine
O — H (alcool lié)	élongation	3200 — 3400	Forte, large
C — O	élongation	1050 — 1450	Forte

Exemple de l'acide butanoïque : chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O—H et $\text{C}_{\text{tét}}$

H.

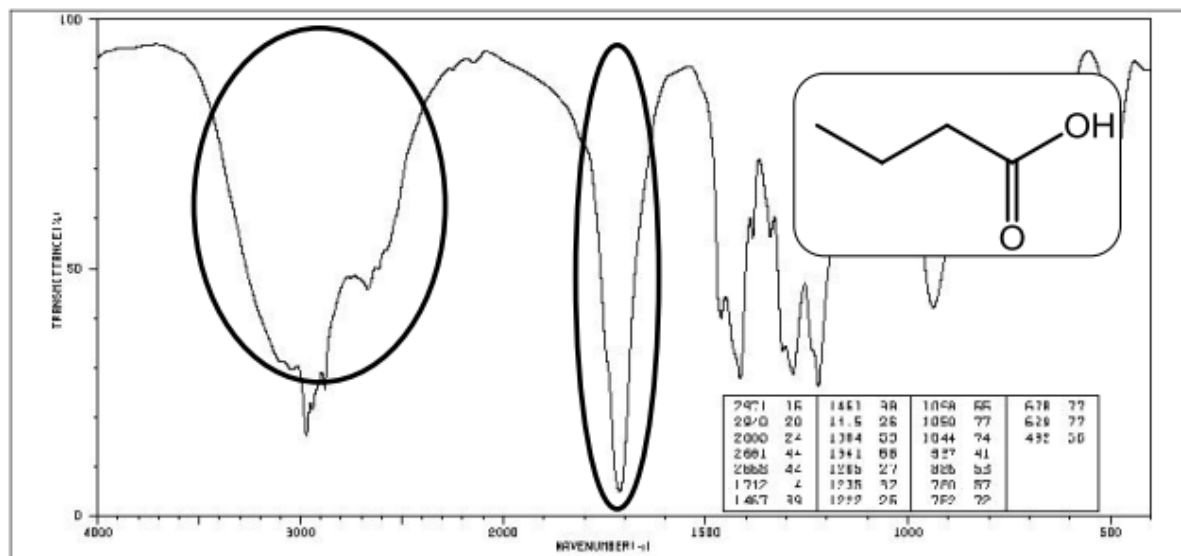


Figure 24 : Spectre d'absorption IR de l'acide butanoïque

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (acide carboxylique)	élongation	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
C = O (acide carboxylique)	élongation	1680 – 1710	Forte
C – O	élongation	1050 – 1450	Forte

V. Spectroscopie RMN du proton

1. Principe

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule ainsi que la nature et le nombre des atomes de leur environnement proche.

L'appareil émet une OEM qui interagit avec le noyau des atomes d'hydrogène donc avec le proton. L'échantillon est placé dans un champ magnétique B₀. On envoie une OEM qui fait entrer en résonance le proton qui vibre à une fréquence f. En retournant à son état initial le proton émet une OEM de fréquence f qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

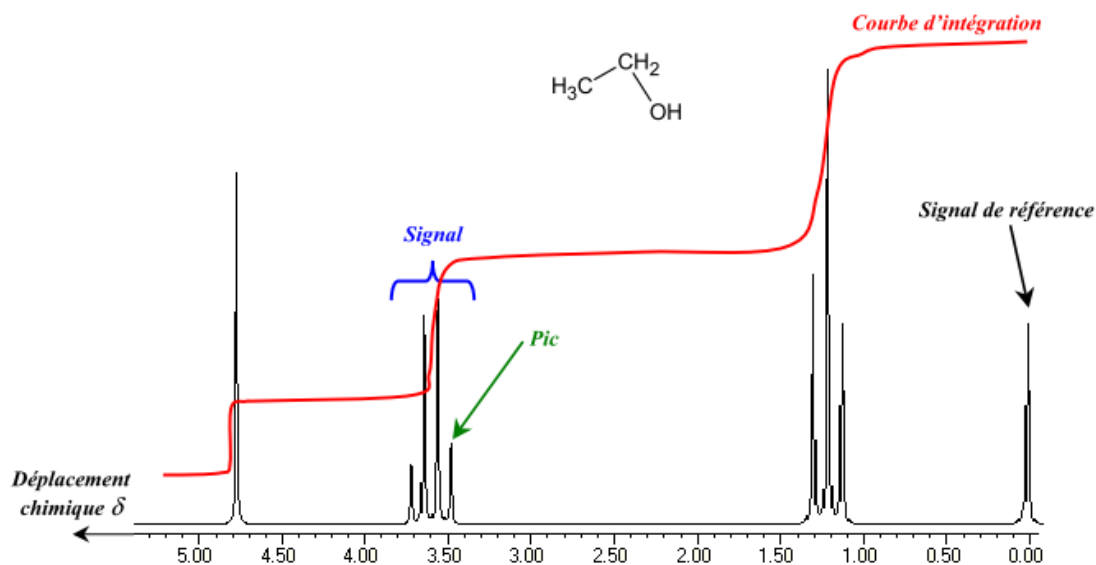
2. Présentation du spectre RMN

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, formés eux-mêmes de pics fins.

L'axe des abscisses est orienté vers la gauche et représente le déplacement chimique noté δ. L'unité de δ est le ppm (parties par million).

Il n'y a pas toujours de grandeur associée à l'axe vertical.

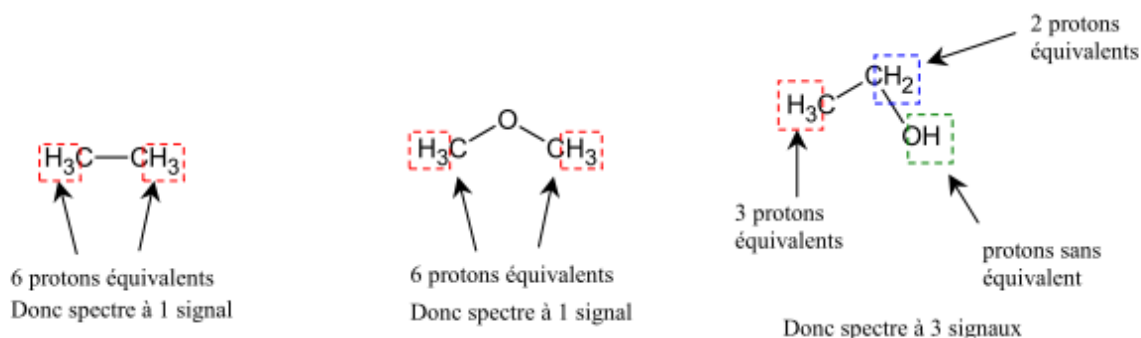
Le signal de référence à δ = 0 ppm correspond aux protons du TMS (tétraméthylsilane).



↑ Figure 1 : Spectre de RMN de l'éthanol

Chaque série de pics correspond à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dit de même environnement chimique. On parle alors de protons équivalents qui ont le même déplacement chimique sur le spectre.

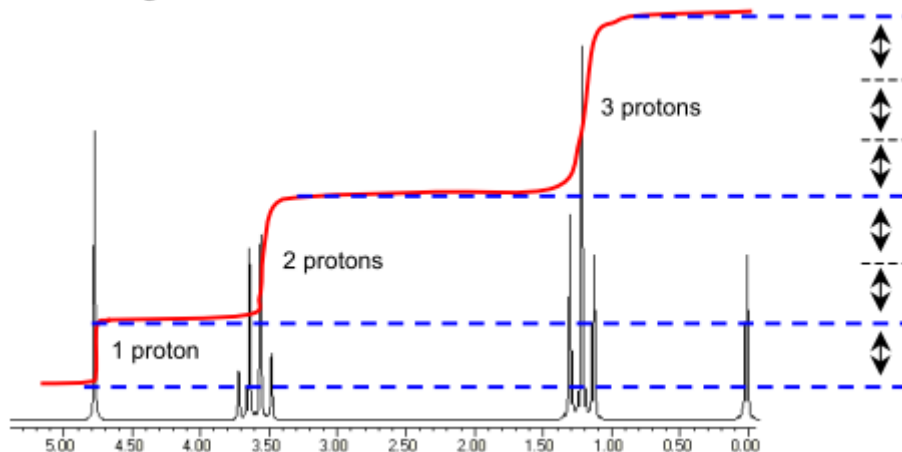
- les protons portés par un même atome de carbone sont équivalents ;
- si la molécule présente une symétrie, les protons sont équivalents.



3. Courbe d'intégration

Les spectres de RMN sont souvent accompagnés d'une courbe supplémentaire appelée courbe d'intégration.

La hauteur séparant deux paliers successifs de la courbe d'intégration indique le nombre de protons équivalents responsables du signal dans la molécule.

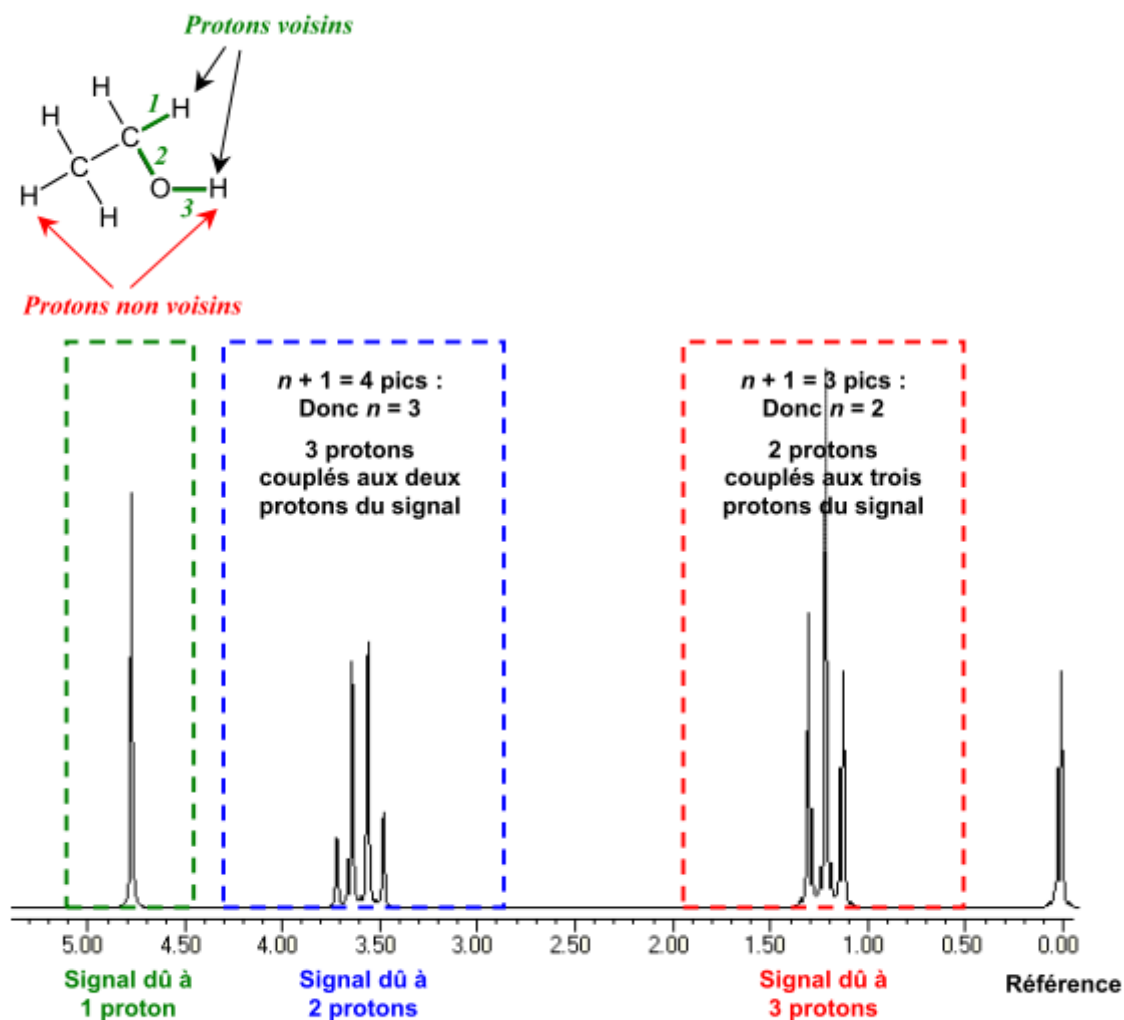


4. Multiplicité des signaux

Un signal de résonance peut comporter un pic (un singulet) ou plusieurs pics (multiplet). Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre protons voisins non équivalents. On parle alors de couplage.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par 3 liaisons (simples ou multiples).

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins qui ne leur sont pas équivalents, présentent un signal de résonance avec $n+1$ pics : règle des $(n+1)$ -uplets.



↑ Figure 3 : Couplages entre protons « voisins »

