

PARTIE 1 - OBSERVER : ONDES ET MATIÈRE

Chapitre 4 : Analyse spectrale (p. 87)

Compétences exigibles :

- ✓ Utiliser la représentation topologique des molécules organiques.
- ✓ Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.
- ✓ *Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.**
- ✓ Exploiter des spectres UV-visible.
- ✓ Exploiter un spectre IR pour déterminer les groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- ✓ Reconnaître les groupes caractéristiques des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- ✓ Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et alcènes.
- ✓ 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.

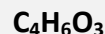
(*) *Savoir-faire expérimentaux.*

I- Comment nomme-t-on les composés organiques ? (p. 94)

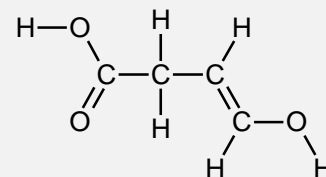
La **chimie organique** est une branche de la chimie concernant l'étude scientifique et la transformation de molécules d'origine pétrolière ou vivante **contenant principalement du carbone et de l'hydrogène**, et aussi de l'oxygène, de l'azote...

1. Les formules d'une molécule (Rappel p. 18)

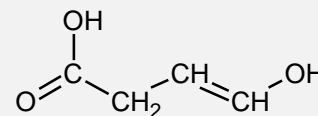
▲ La **formule brute**, de type $C_xH_yO_zN_l$, nous renseigne sur la nature et le nombre des différents atomes constitutifs. Elle permet de déterminer la masse molaire, mais ne donne aucune indication sur la structure de la molécule, en particulier sur l'enchaînement de ses atomes et la nature des groupes caractéristiques.



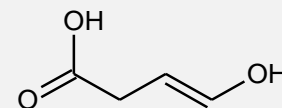
▲ La **formule développée** détaille l'enchaînement des atomes dans la molécule et la nature des liaisons qui les unissent en faisant apparaître tous les doublets liants. La **formule de Lewis** fait elle apparaître tous les doublets (liants et non-liants).



▲ La **formule semi-développée** donne la constitution de la molécule sous forme concise. Elle dérive de la formule développée par suppression des liaisons C-H (ou O-H, N-H...). Les atomes d'hydrogène sont regroupés avec l'atome qui les porte (un indice indique leur nombre). Elle ne fait apparaître que les doublets liants ne mettant pas en jeu d'hydrogène.



▲ La **formule topologique** représente la chaîne carbonée sous forme d'une ligne brisée symbolisant les liaisons C-C. Chaque extrémité du segment représente alors un atome de C portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour respecter la règle de l'octet (c'est-à-dire 4 doublets liants).




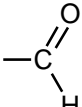
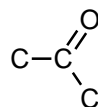
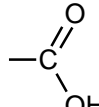
Les atomes autres que C sont représentés de manière explicite ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent. Les liaisons multiples sont matérialisées par un double ou triple trait.

2. Groupes caractéristiques et fonctions (p. 94)

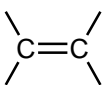
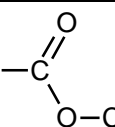

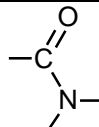
Il existe en chimie des groupes d'atome qui se retrouvent de manière récurrente dans la structure des molécules. Ces groupes confèrent aux molécules des propriétés particulières caractéristiques d'où leur nom.

L'ensemble des molécules ayant un **comportement similaire** du fait de la présence du même groupe caractéristique forment une famille et ont la même **fonction**.

Fonctions vues en 1^{ère} S :

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
Groupe caractéristique	 hydroxyle	 carbonyle	 carbonyle	 carboxyle

Nouvelles fonctions :


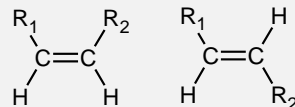

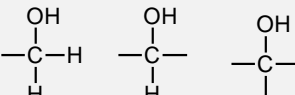
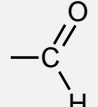
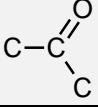
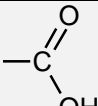
Fonction	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique	 alcène	 ester	 amine	 amide

3. Nomenclature (p. 94 et rabat V)

Les molécules organiques étant innombrables (environ 10^7), il est nécessaire de respecter certaines règles pour nommer chaque molécule, suivant la famille organique à laquelle elle appartient.

Les règles de nomenclature adoptées pour chaque famille chimique reposent sur les règles concernant les alcanes.

La présence de groupe caractéristique impose le plus souvent la numérotation de la chaîne carbonée la plus longue qui contient nécessairement le carbone fonctionnel, celui-ci portant le plus petit numéro possible.

Famille des...	Groupe caractéristique	Formule générique ou générale	Suffixe	Nomenclature	Observations
Alcènes		C_nH_{2n}	-ène	alc-n°-ène	Stéréoisomérisie Z et E : 
Alcools		$R-OH$	-ol	alcan-n°-ol	On distingue 3 classes d'alcool : 
Composés carbonylés : Aldéhydes		$R-C(=O)-H$	-al	alcanal	Le groupe caractéristique est en bout de chaîne carbonée.
Cétones		$R_1-C(=O)-R_2$	-one	alcan-n°-one	Le carbone fonctionnel porte au minimum le n°2.
Acide carboxylique		$R-C(=O)-OH$	-oïque	acide alcanoïque	Le groupe caractéristique est en bout de chaîne

Esters		$R_1-C(=O)O-R_2$	-oate	alcanoate(R_1) d'alkyle (R_2)	
Amines		$R-NH_2$ $R-NHR'$ $R-NR'R''$	-amine	Alcan-n°-amine N-alkylalcano-n°-amine N-alky-N-alkylalcano-n°-amine	L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène.
Amides		$R-CO-NH_2$ $R-CO-NHR'$ $R-CO-NR'R''$	-amide	Alcanamide N-alkylalcanamide N-alky-N-alkylalcanamide	L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène.

Remarque :

→ Certaines molécules comportent plusieurs fonctions. Pour les nommer, on repère d'abord les groupes caractéristiques et on détermine leur ordre de priorité définie conventionnellement.

Puis, on applique les mêmes règles que précédemment :

- ① La chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe prioritaire ;
- ② Les autres groupes sont désignés par des préfixes :

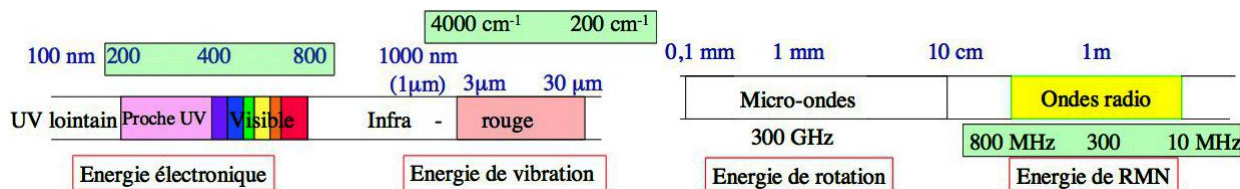
amino pour $-NH_2$, **hydroxy** pour $-OH$, **oxo** pour $>C=O$, **formyl** pour $-CH=O$

↑ Priorité croissante	Acide carboxylique
	Ester
	Amide
	Aldéhyde
	Cétone
	Amine

Exercices n°(2) p. 101, n°(10), (11), 12, (13), 14 p. 105 et n°27 p. 107

La **spectroscopie** est une technique d'**analyse** de la **matière** basée sur l'étude de ses **interactions** avec des **radiations électromagnétiques**.

Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant les électrons formant les liaisons chimiques, les atomes impliqués dans les liaisons voire les noyaux atomiques eux-mêmes.



II- Comment interpréter un spectre UV-visible ? (p. 93)

TP n°7 : Étude d'un colorant alimentaire par spectroscopie UV-visible

App, Réa, Ana, Val, Aut

■ Spectroscopie UV-visible (p. 93) Animation

La **spectroscopie d'absorption UV-visible** est une technique d'**analyse** d'échantillon et d'**identification** d'espèces chimiques organiques ou inorganiques.

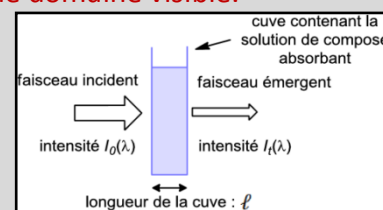
Elle étudie l'absorption des radiations électromagnétiques par les espèces chimiques sur la gamme de longueurs d'onde comprise entre **200 et 800 nm**, qui couvre le proche UV et le domaine visible.

Pour une longueur d'onde donnée, l'**absorbance A** d'un échantillon reflète le rapport de l'intensité I_0 de la radiation incidente sur l'intensité I de la radiation transmise : $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$. C'est une grandeur **sans unité**.

L'absorbance suit la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$

où ℓ est l'épaisseur de solution traversée (en cm), C sa concentration (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) qui dépend de la longueur d'onde.

L'absorption d'énergie dans l'UV-visible correspond à une **transition électronique**, c'est-à-dire au passage d'un électron d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau d'énergie plus élevé.



Remarque :

Cette technique ne donne pas d'information sur la structure de la molécule.

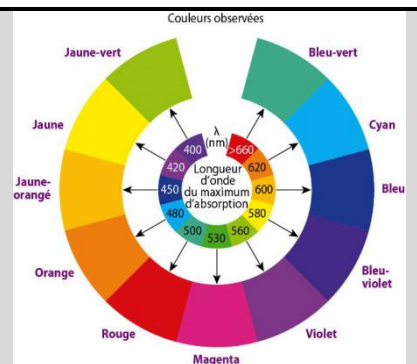
Couleur perçue et longueur d'onde (p. 93)

Le spectre d'une espèce dissoute dans un solvant donnée contient une ou plusieurs **larges bandes d'absorption**.

Une espèce **incolor** n'absorbe aucune radiation du spectre visible.

Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans un **seul domaine** de longueur d'onde, sa **couleur en solution est la couleur complémentaire** de celle absorbée.

Si l'espèce absorbe dans **plusieurs domaines** de longueur d'onde, sa **couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires** de celles des radiations absorbées.



Lien entre couleur perçue et structure chimique (p. 93)

La plupart des **substances organiques colorées** comportent un grand nombre de **doublets liaisons conjuguées** (groupes **chromophores**) **successives**. Plus le nombre de liaisons conjuguées est **grand**, plus la longueur d'onde de l'onde absorbée est **grande**.

La présence de certains atomes ou groupes d'atomes (-OH, -NH₂, -NO₂) et certains halogènes (Cl, Br, I) est susceptible de modifier le domaine de radiations absorbées par une espèce organique.

Ces groupes sont appelés groupes **auxochromes**.

Exercices n°(1) p. 101, n°7, 8, (9) p. 104, n°25, (26) p. 107 et n°35 p. 109

III- Quels renseignements fournit un spectre infrarouge ? (p. 95)

ED : Exploitation de spectres infrarouge (IR) (Activité 3 pages 90 et 91)

App, Ana, Com

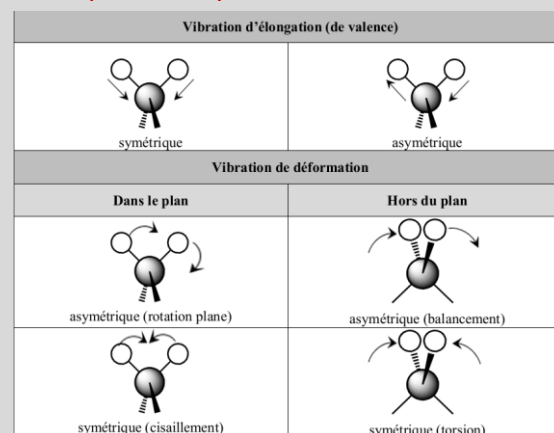
1. Principe de la spectroscopie IR (p. 96) [Lien](#)

La **spectroscopie infrarouge** (IR) est, dans son principe, semblable à la spectroscopie UV-visible.

Dans le domaine de longueur d'onde concerné (**2 500 – 25 000 nm**), le rayonnement électromagnétique **interagit** avec les **liaisons covalentes** de la molécule.

En effet, classiquement, la liaison entre deux atomes est modélisée par un ressort reliant deux masses : celui-ci **se met à vibrer** (par élongation ou par déformation) lors de l'absorption de l'onde électromagnétique. La fréquence de vibration est caractéristique du système, donc de la liaison entre deux atomes. Lorsque la vibration de l'onde électromagnétique correspond à la fréquence de résonance de la liaison, alors on observe un pic d'amplitude.

Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la **présence de certaines liaisons** et d'en déduire les **groupes caractéristiques** de la molécule étudiée.

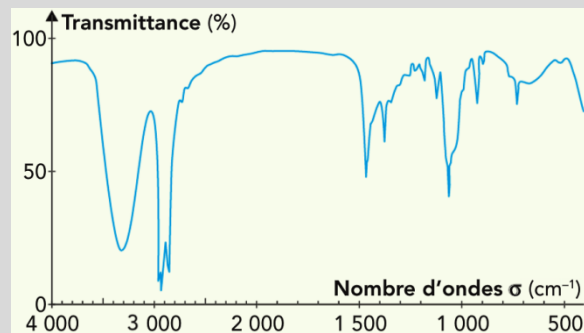


2. Comment se présente un spectre IR ? (p. 95)

Un **spectre IR** représente l'évolution de la **transmittance T** (exprimé en %) en fonction du **nombre d'onde σ** ou $\tilde{\nu}$ (attention au sens de l'axe !).

→ La **transmittance T** d'une solution est le rapport de l'intensité transmise I par l'intensité de la radiation incidente I₀ : $T = \frac{I}{I_0}$.

→ Le **nombre d'onde** σ ou $\tilde{\nu}$ est l'inverse de la longueur d'onde : $\sigma = \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, pour λ en cm, σ s'exprime en cm^{-1} . Il a été choisi car il est proportionnel à l'énergie absorbée par la liaison : **plus E est grande, plus σ est grand.**



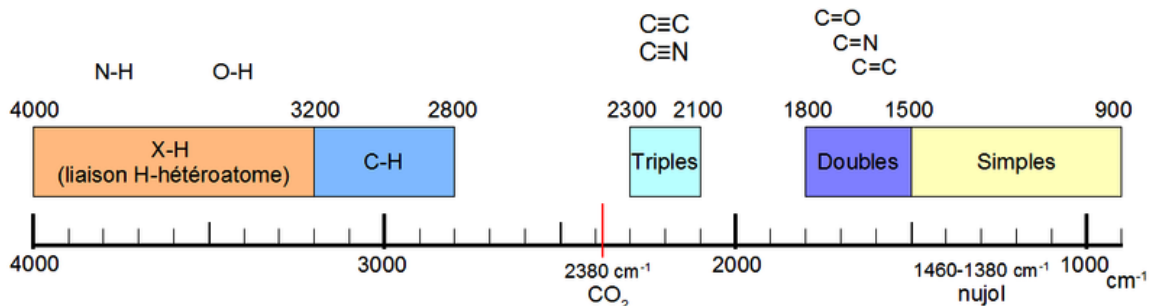
3. Bandes d'absorption caractéristiques (p. 96)

On distingue deux zones principales dans un spectre IR :

→ de **400 à 1 400 cm^{-1}** : la zone se nomme **empreinte digitale** de la molécule. Cette zone n'est exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence pour identifier une molécule.

→ de **1 400 à 4 000 cm^{-1}** : on observe des pics vers le bas de largeur et d'intensité variable. Cette zone permet d'identifier la présence de certains types de liaison de la molécule et d'en déduire la **nature des groupes caractéristiques** (alcool, aldéhyde, ...).

Type de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O – H en phase gazeuse	3500 à 3700	Fine	Moyenne
O – H en phase condensée	3200 à 3400	Large	Forte
N – H en phase gazeuse	3300 à 3500	Fine	Faible
N – H en phase condensée	3100 à 3300	Large	Forte
C – H (C trigonal)	3000 à 3100	Large	Moyenne à forte
C – H (C tétragonal)	2800 à 3000	Large	Forte
C = O	1700 à 1800	Fine	Forte
C – C	1100 à 1200	Variable	Très faible
C = C	1500 à 1700	Variable	Moyenne à forte

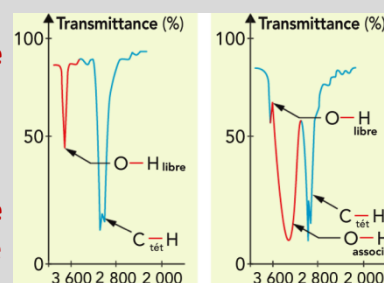


4. Cas de la liaison O-H : liaison hydrogène (p. 97)

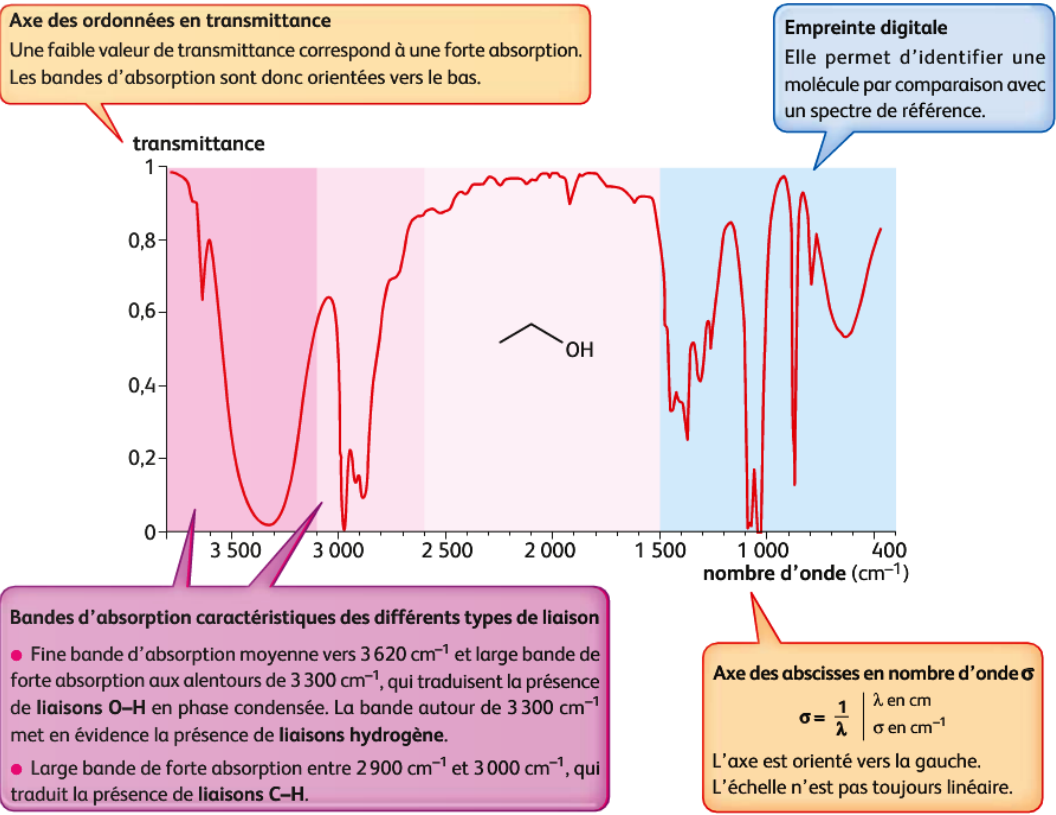
L'allure des spectres est modifiée par la présence de **liaisons hydrogène** :

La liaison OH étant polarisée, il en résulte des **liaisons hydrogène intermoléculaires** et certaines fois intramoléculaires. En phase gazeuse et/ou dans des solutions très diluées, les liaisons hydrogène sont inexistantes et le spectre IR montre une bande d'absorption moyenne et étroite.

En solution plus concentrée, ou avec un solide, les **liaisons hydrogène affaiblissent** la liaison O–H : le pic devient **intense et large** et son nombre d'onde est plus faible.



Remarque : avec des liaisons **intermoléculaires**, la dilution ne modifie pas le spectre.



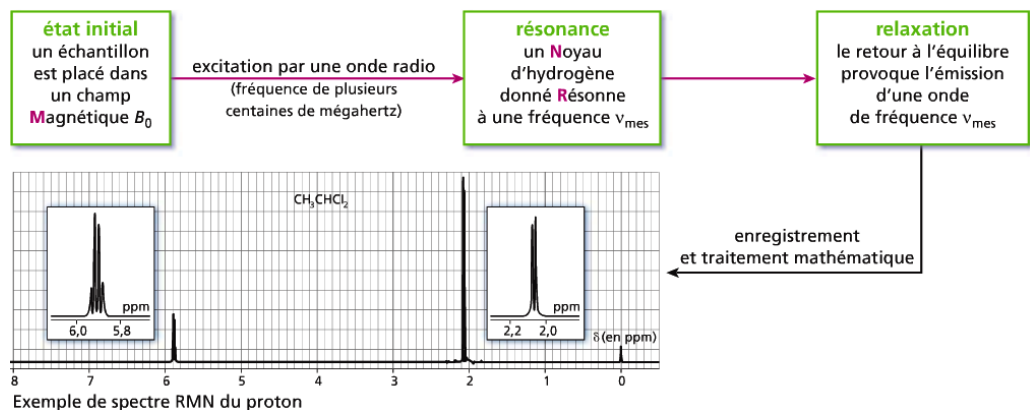
Exercices n°(3) p. 101, n°15, (16) p. 105, n°17, 18 p. 106, n°28, 29, 30, (31) p. 108, n°37 p. 110, n°40 p. 111 et n°42 p. 113

IV- Comment interpréter un spectre de RMN ? (p. 97)

ED : Résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton

1. Origine du spectre (p. 97)

Un noyau d'atome d'hydrogène (appelé **proton**) peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est placé dans un champ magnétique variable et soumis à des ondes électromagnétiques de hautes fréquences (quelques dizaines ou centaines de MHz).
La fréquence associée à ce quantum est appelée **fréquence de résonance** et le phénomène qualifié de **résonance magnétique nucléaire (RMN)**.
La RMN est donc une technique d'analyse qui permet d'**identifier** les atomes d'hydrogène d'une molécule et informe sur leur **environnement chimique**, c'est-à-dire sur le nombre et la nature des atomes de leur environnement proche.



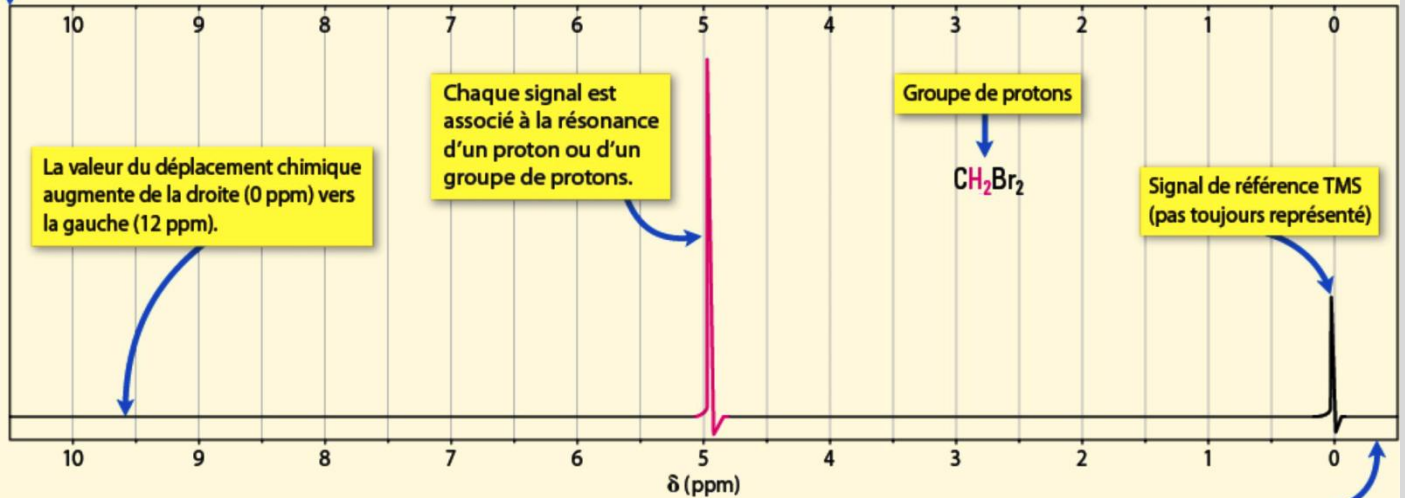
Remarque : On peut en réalité étudier d'autres éléments chimiques que l'hydrogène en RMN : ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P .

2. Comment se présente un spectre RMN ? et déplacement chimique (p. 98)

Un **spectre RMN** représente le tracé de l'**intensité du signal** (unité arbitraire) en fonction de la fréquence de résonance transformée en **déplacement chimique** (en ppm).

Il est constitué d'un ensemble de **signaux**, constitués d'un ou plusieurs **pics fins**. Chaque **signal** correspondant à un **atome** ou à un **groupe d'atomes d'hydrogène**.

L'axe vertical, qui n'est usuellement pas représenté, correspond à l'intensité du signal mesuré par l'appareil, en unités arbitraires.



L'axe des abscisses est associé à une fréquence comme dans toute technique spectroscopique, mais cachée dans une autre grandeur appelée déplacement chimique (en ppm) qui permet d'avoir une unité standardisée.

Plusieurs éléments du spectre sont à prendre en compte :

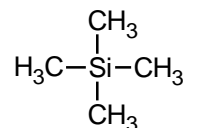
- la position des signaux (pics simples ou groupe de pics) : le **déplacement chimique δ** (paragraphe 3.)
- le nombre de pics par groupe : la **multiplicité** (paragraphe 4.)
- la hauteur des pics : la **courbe d'intégration** (paragraphe 5.)

3. Qu'indique la position des pics : le déplacement chimique δ ? (p. 98)

La **position** des signaux est **caractéristique de l'environnement** des protons.

a. À quoi correspond le déplacement chimique δ ?

En RMN l'abscisse d'un signal associé à un proton donné n'est pas sa fréquence de résonance $\nu_{rés}$, mais l'écart relatif de $\nu_{rés}$ à une fréquence de référence $\nu_{réf}$, en l'occurrence la fréquence de résonance des protons du **tétraméthylsilane (TMS)**. Cet écart est appelé **déplacement chimique δ** :



Formule du TMS

$$\delta = \frac{\nu_{rés} - \nu_{réf}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ en ppm (partie par million)}$$

et avec ν_0 est une fréquence proportionnelle au champ magnétique.

Le déplacement chimique est donc une grandeur **sans dimension, indépendante** du champ magnétique et de la fréquence du rayonnement utilisé.

Les électrons proches d'un noyau d'hydrogène génèrent un champ magnétique de faible valeur, qui modifie localement le champ magnétique créé par l'appareil : c'est l'**effet d'écran** ou **blindage**.

Plus un proton est déblindé, plus il ressent un champ magnétique intense et plus sa fréquence de résonance est grande, donc plus son déplacement chimique est important. La **valeur du déplacement chimique** d'un signal dépend donc du blindage, donc de l'**environnement du proton** correspondant :

- le déplacement chimique augmente si un atome ou un groupe d'atomes voisins du proton est très électronégatif (la densité électronique diminuant, le blindage diminue) ;
- la proximité de liaisons doubles entraîne aussi une augmentation du déplacement chimique.

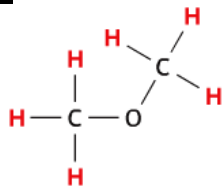
b. Notion de protons équivalents

Des protons qui, dans une molécule, possèdent le **même environnement** chimique sont des protons **équivalents** : ils ont le même déplacement chimique et forment un même signal.

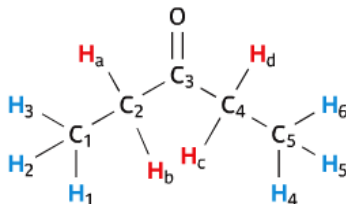
Dans le cas de molécules simples, des protons sont dits **équivalents** dans les cas suivants :

- les protons sont portés par un même atome de carbone tétraédrique (cas de CH_2 ou CH_3) ;
- si la molécule présente une symétrie, les protons qui se correspondent sont équivalents : $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

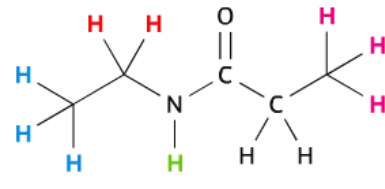
Exemple :



- Tous les protons sont équivalents : un seul signal en RMN.



- Deux groupes différents de protons équivalents : deux signaux en RMN.



- Cinq groupes différents de protons équivalents : cinq signaux en RMN.

4. Multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets (p. 99)

En RMN le signal fourni par un proton est souvent multiple : au lieu d'un seul pic, on en observe plusieurs. Cela fournit encore des indications sur l'environnement chimique.

En fait dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes directement voisins (séparés par 3 liaisons simples ou multiples), on dit qu'il y a **couplage** entre protons. Ce couplage va entraîner la présence de pics "secondaires", on parle alors de **multiplets** (doublet, triplet, quadruplet, ...).

Un groupe de protons équivalents possédant **n protons voisins** non équivalents à ce groupe de protons est caractérisé par un multiplet de **(n + 1)** pics.

Attention : des **protons équivalents ne se couplent pas**,

- les **protons** des groupements hydroxyle ($-\text{OH}$), carboxyle ($-\text{CO}_2\text{H}$), amine ($-\text{NH}_2$ ou $-\text{NH}-$) **ne se couplent pas** et donnent des **singulets**.

La **multiplicité** du signal RMN permet donc d'accéder au **nombre de voisins** équivalents du groupe de protons considéré.

5. Hauteur des pics : courbe d'intégration (p. 98)

L'**aire** sous la courbe d'un signal RMN est **proportionnelle** au nombre de protons responsables de ce signal. On fait apparaître la **courbe d'intégration** sur ce spectre. Elle est constituée de **paliers successifs**, dont la **hauteur** est **proportionnelle au nombre de protons équivalents** responsables du signal correspondant.

6. Méthode d'analyse d'un spectre RMN

En général, avant d'étudier un spectre RMN, on a **étudié le spectre IR** pour déterminer les groupes caractéristiques présents dans la molécule. Puis, voici une méthode pour analyser un spectre RMN :

1. **Compter le nombre de signaux** pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
2. **Utiliser la courbe d'intégration** pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.
3. **Analyser la multiplicité de chaque signal** pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.
4. **Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques** pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.

Exercices n°(4) p. 101, n°19, (20), 21 p. 106, n°(22), 23, (24) p. 107, n°32, 33, 34 p. 109, n°36 p. 110, n°38, (39) p. 111 et n°41(erratum) p. 112