

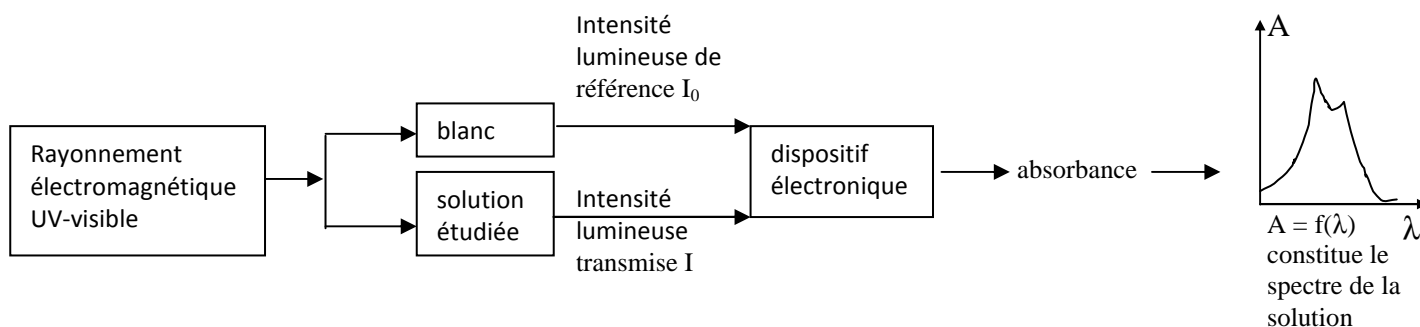
ANALYSE SPECTRALE

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 mis en jeu, la spectroscopie fournit des informations sur la structure de l'espèce étudiée.

I- Spectres UV-visible

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.
--	--

1. Principe : La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption par les espèces chimiques des radiations électromagnétiques de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Cette absorption concerne les électrons formant les liaisons chimiques qui passent d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau plus haut.



L'absorbance A est telle que $A = -\log \frac{I}{I_0}$ avec A sans unité.

$\frac{I}{I_0} = T$, T transmittance de la solution étudiée, variant entre 0 et 1, exprimée en pourcentage.

Remarque :

- * pour le « blanc » (référence), $A = 0$ ou $T = 100\%$
- * $A = 1$ ou $T = 10\%$ pour une solution absorbant 90% de l'intensité lumineuse
- * $A = 2$ ou $T = 1\%$ pour une solution absorbant 99% de l'intensité lumineuse

2. Loi de Beer-Lambert :

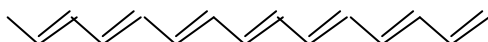
Pour une radiation monochromatique de longueur d'onde λ , l'absorbance d'une substance est proportionnelle à sa concentration molaire C et à l'épaisseur l de la solution traversée.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

ϵ est appelé coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) qui dépend de la longueur d'onde et de la substance absorbante.
la concentration C en $mol \cdot L^{-1}$ et l'épaisseur l en cm.

3. Spectres d'absorption et couleurs :

3.1. Rappels sur les solutions colorées (1èreS): * Les molécules organiques d'espèces colorées présentent au moins 7 doubles liaisons conjuguées (alternance régulière de doubles liaisons et de simples liaisons) ; elles absorbent dans le domaine visible.



- * Certaines espèces inorganiques (Cu^{2+} , MnO_4^- , I_2 ,...) absorbent dans le domaine visible.
- * Les molécules organiques qui présentent entre 1 à 6 doubles liaisons conjuguées sont incolores (elles absorbent dans le domaine U.V.)
- * Les groupes d'atomes responsables de la couleur sont les groupes chromophores ($-C=C-C=C-$; $-C=N-$; $-N=N-$; $-C=C-C=O$) qui peuvent être couplés à des groupes d'atomes qui font varier les teintes de ces espèces colorées, les groupes auxochromes ($-NH_2$; $-OH$; $-Br$, ..)

3.2. Spectroscopie UV-visible:

⇒ Activité 1 p 88 livre Hachette

* Le spectre UV-visible d'une espèce en solution est composé de bandes d'absorption ; l'espèce est caractérisée par la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} et par son coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max} .

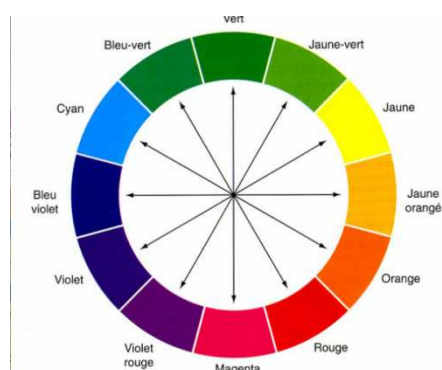
* Plus une molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, plus λ_{\max} est élevée.

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

* Lorsqu'une espèce colorée absorbe dans un seul domaine de longueur d'onde, sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées.

* Lorsqu'une espèce colorée absorbe dans plusieurs domaines de longueur d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires de celle des radiations absorbées.

Exemple :



Les solutions qui contiennent les ions Cu^{2+} sont bleu-vert car Cu^{2+} absorbe dans le rouge-orangé ($\lambda_{\max} = 700 \text{ nm}$)

Les solutions qui contiennent les ions Cr^{3+} sont vertes car Cr^{3+} absorbe dans le violet ($\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$), couleur complémentaire du jaune et dans l'orangé ($\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$), couleur complémentaire du bleu.

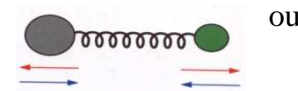
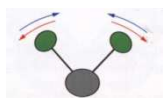
II- Spectroscopie infrarouge (IR)

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.

1. Nomenclature des composés organiques : activité A08

2. Principe : La spectroscopie infrarouge est l'étude de l'absorption des espèces organiques dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 20 μm : le rayonnement électromagnétique interagit avec les liaisons covalentes de la molécule en les faisant vibrer (vibration d'élongation ou vibration de déformation)

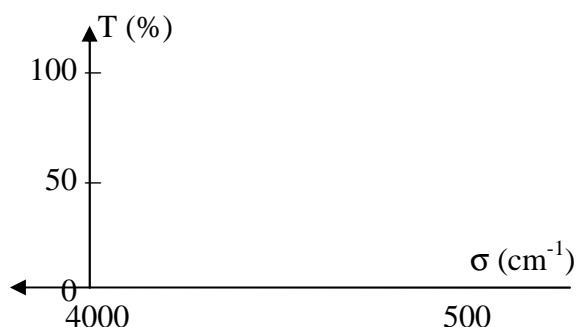


Ainsi la spectroscopie infrarouge renseigne sur la nature des liaisons covalentes et sur les groupes caractéristiques de la molécule.

3. Spectre infrarouge d'une molécule :

* Ce spectre, utilisé pour repérer les liaisons chimiques d'une molécule, représente la transmittance T (en %) en fonction du nombre d'onde σ (σ , en cm^{-1} , étant l'inverse de la longueur d'onde λ).

* L'interaction entre le rayonnement IR et une liaison se traduit par une bande d'absorption caractéristique dont le nombre d'onde se trouve dans le tableau p 594 fiche 11b livre Hachette.



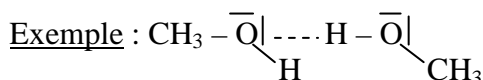
Remarques : * la partie du spectre $4000 > \sigma \geq 1400 \text{ cm}^{-1}$ est la plus utilisée pour identifier les liaisons et les groupes caractéristiques.

* la partie du spectre $1400 \text{ cm}^{-1} \leq \sigma$ appelée « empreinte digitale », plus difficilement exploitable n'est utile que pour comparer 2 spectres.

* Plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde σ est élevé.

4. Cas particulier des liaisons hydrogène :

4.1. Rappel sur la liaison hydrogène (1èreS): c'est une interaction intermoléculaire (pointillé) qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome N, O ou F et un doublet non liant d'un autre atome N, O ou F.



4.2. Cas de la liaison O – H dans les alcools:

* A l'état gazeux ou liquide fortement dilué, il n'y a pas de liaison hydrogène entre les molécules : la liaison O – H est dite « libre » ; la bande d'absorption est alors forte et fine vers 3600 cm^{-1} (doc 14 p 97).

* A l'état liquide, les liaisons hydrogène affaiblissent les liaisons O – H et conduisent à une bande forte et large avec un abaissement du nombre d'ondes ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) ; la liaison O – H est dite « liée » (doc 14 p 97).

⇒ Activité p 90-91 livre Hachette

III- Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

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.
--	--

La spectroscopie RMN est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ..) lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique dans le domaine des ondes radio. L'étude sera limitée à la spectroscopie RMN du proton (noyau ^1H) qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule ainsi que la nature et le nombre des atomes de leur environnement proche.

⇒ **Activité A09**

IV- Conclusion : identification de la structure d'une molécule

A l'aide des spectroscopies IR et RMN, connaissant une formule brute, on peut en déduire la formule semi-développée :

* la formule brute donne le nombre d'atomes d'hydrogène.

* le spectre IR informe sur les groupes caractéristiques.

* le spectre RMN donne 4 informations :

- le nombre de signaux donne le nombre de groupes de protons équivalents.
- la courbe d'intégration donne la proportion de protons associée à chaque signal.
- la multiplicité d'un signal donne le nombre de protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.
- le déplacement chimique en se servant des tables de déplacements chimiques.