

Thème : Spectroscopie
 TP C3-2 : Spectroscopie U.V. et I.R.
 (version professeur)

Spectroscopie infrarouge et UV-visible. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.

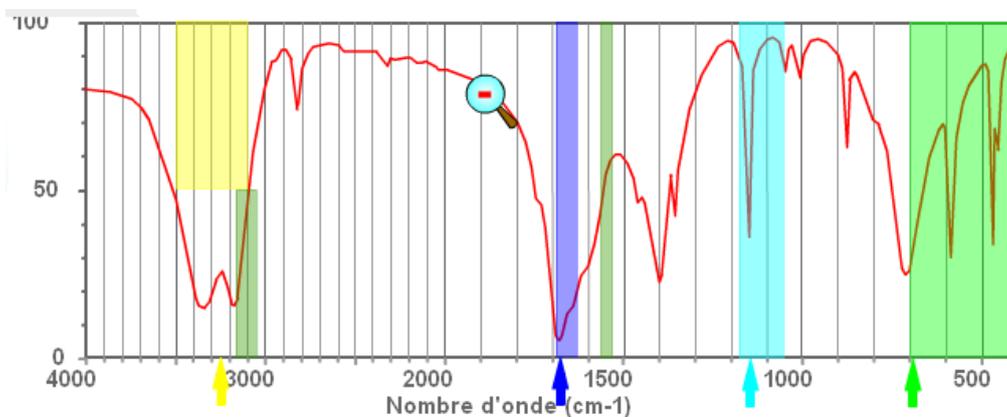
Absorbance ; loi de BeerLambert.

Exploiter, à partir de données tabulées, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.

Activité 1 : Entretien d'embauche.

Suite à un entretien d'embauche pour un poste de technicien en laboratoire, on soumet le candidat à un test de compétences. On fournit au candidat le spectre IR d'une molécule X, à lui de l'identifier parmi quatre molécules proposées.

Correction :



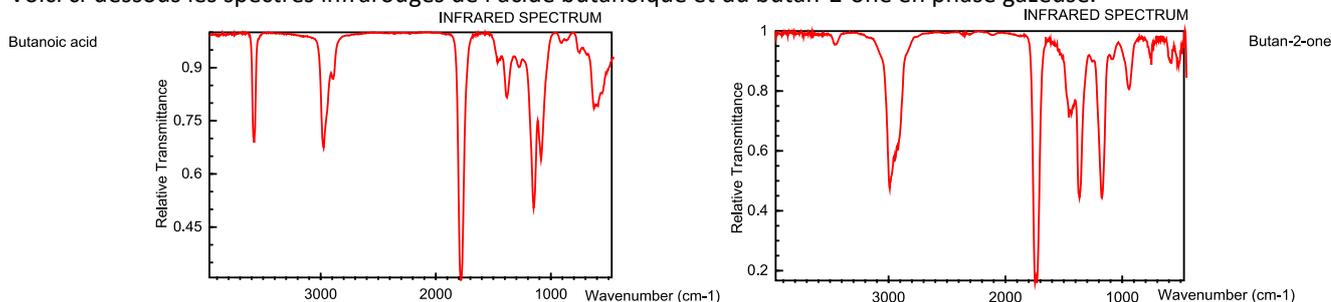
Il s'agit d'une amide primaire R-CO-NH₂.

- ▶ Elongation >N-H. DEUX bandes => amine primaire ou amide primaire.
- ▶ Elongation >C=O. Bande recouvrant en général la bande de déformation >N-H.
- ▶ Elongation =C-N<.

Activité 2 : Influence de la phase (gazeuse ou condensée) d'une molécule sur l'aspect du spectre I.R.

Partie I : En phase gazeuse.

Voici ci-dessous les spectres infrarouges de l'acide butanoïque et du butan-2-one en phase gazeuse.

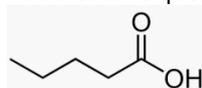


- Ecrire les formules topologiques de ces deux molécules.
- Identifier à quelle liaison correspond chaque bande située hors de l'empreinte digitale. (au-delà de 1 000 cm⁻¹)
- En conclusion, une fonction acide carboxylique en phase gazeuse sera caractérisée par combien de bandes et situées à quel niveau ?

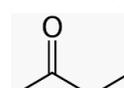
Correction :

- Formules topologiques :

Acide butanoïque



Butan-2-one

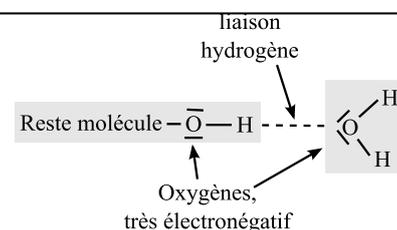


- Pour les deux molécules : bande d'absorption à $1\,800\text{ cm}^{-1}$ correspondant au groupement C = O et bande d'absorption à $3\,000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux liaisons C – H.
- Pour l'acide butanoïque, une bande d'absorption à $3\,700\text{ cm}^{-1}$ correspondant au groupement O – H d'un acide carboxylique.
- Les bandes caractéristiques d'un acide carboxylique sont les bandes à $1\,800\text{ cm}^{-1}$ correspondant au groupement C = O et la bande d'absorption à $3\,700\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la liaison O – H

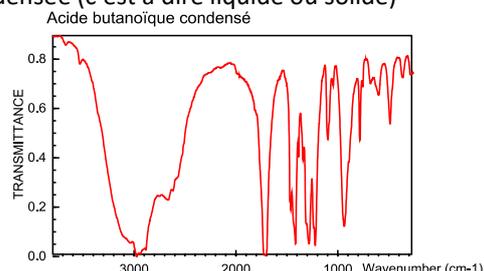
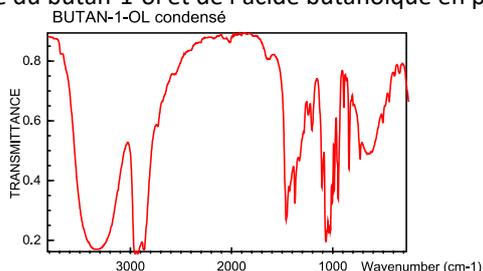
Partie II : En phase condensée (liquide ou solide)

Document : Influence des liaisons hydrogène.

La **liaison hydrogène** est une liaison électrostatique, toujours attractive, qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome de forte électronégativité (O,N par exple) et un autre atome de forte électronégativité. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'une liaison OH ou NH se trouve proche d'une molécule d'eau. La présence d'une **liaison hydrogène** au niveau d'une liaison diminue le nombre d'onde de la bande caractéristique et élargit cette bande.



Voici le spectre du butan-1-ol et de l'acide butanoïque en phase condensée (c'est à dire liquide ou solide)



- Comparer ces spectres à celui du butan-1-ol et de l'acide butanoïque en phase gazeuse (paragraphe 1.3. ci-dessus). Justifier la modification de certaines bandes.

Correction :

Butan-1-ol : on retrouve bien la bande à 3000 (C-H) mais celle due à O-H est très élargit et décalée vers la droite.

Acide butanoïque : on retrouve C-H (à 3000) et C=O vers 1800 mais O-H est également très élargit et décalée vers la droite. Ceci est dû à la liaison hydrogène qui se forme entre le H de O-H et le O des molécules d'eau. Cette liaison H, comme le dit le texte, élargit la bande et la décale.

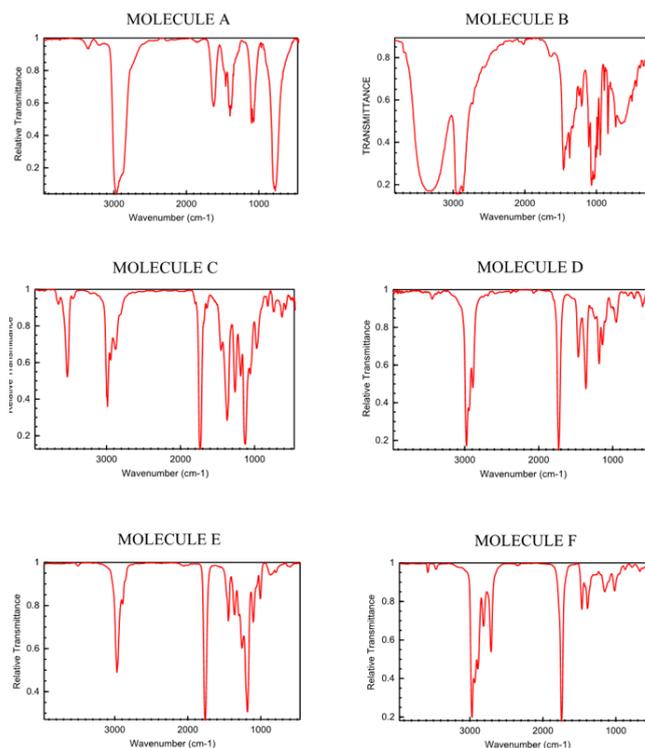
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de la bande	Intensité
C _{tétra} -H	Autour de 3000	large	Moyenne à forte
O-H en phase gazeuse	Vers 3700	fine	Moyenne
O-H en phase condensée	Vers 3300	Très large	Forte
C=O	Vers 1800	fine	Forte

Activité 3 : Identification de molécules par spectroscopie I.R.

- Attribuer à chaque spectre les molécules correspondantes en justifiant votre réponse.
- Ecrire la formule topologique des 6 molécules identifiées.

Source : <https://physique-chimie.enseigne.ac-lyon.fr/spip/spip.php?article730>

Document 1 : Spectres I.R. de 6 molécules inconnues. Issus de NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



Document 2 : Noms possibles des 6 molécules inconnues.

Correction :

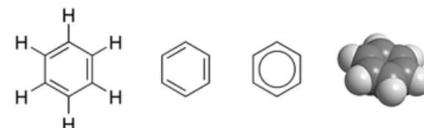
Molécule inconnue	Molécules proposées correspondantes à celle inconnue (toutes en phase gazeuse sauf mention contraire)
A	2-methylpropan-2-ol : NON, pas de bande à 3700 OH Butan-2-one : NON : pas de bande à 1800 C=O Ethanamine : OUI, bande peu intense et fine vers 3300 due à NH
B	Pentan-2-ol en phase condensée : OUI : bande large du OH vers 3300 Acide propanoïque en phase condensée : NON, pas de bande à 1800 C=O malgré la bande large de OH Butan-2-ol : en phase gazeuse : NON car bande large de OH
C	3-hydroxybutanone (butan-2-one avec OH sur 3^{ème} C) : OUI, pic à 3700 OH et pic à 1800 C=O Pentan-2-ol : NON, il y a un pic à 1800 Pentan-3-one : NON, il y a un pic à 3700
D	3-hydroxypentan-2-one (pentan-2-one avec OH sur 3 ^{ème} C) : NON pic CO à 1800 mais pas de OH à 3700 3-méthylpentan-2-one OUI : pic à 1800 C=O et le C-H à 3000 2-méthylpentan-2-ol : pas de OH à 3700
E	Acide Butanoïque : NON : il y a bien le CO à 1800 mais pas de OH à 3700 Butan-2-one : ça pourrait mais pic des esters à 1200 ! donc NON Butanoate d'éthyle : OUI : il y a le CO et en plus le pic à 1200 des esters
F	3-méthylpentanal : OUI : C=O à 1800 + CH à 3000 Acide 2-méthylpropanoïque : NON, pas de OH à 3700 Ethanoate de méthyle : NON pas de CO des esters à 1200

Activité 4 : Influence des groupements chromophores sur le déplacement de la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} .

Problématique : identifier une molécule appartenant à la famille des composés aromatiques à partir de son spectre U.V.

Document 1 : les molécules appartenant à la famille des composés aromatiques.

En chimie organique, les composés aromatiques sont des molécules telles que le benzène dont les atomes forment des structures cycliques et planes particulièrement stables. Le terme « aromatique », introduit par August Wilhelm von Hofmann en 1855, fait référence au fait que ces composés peuvent avoir une odeur forte.



Structure et représentations du benzène

Document 2 : Influence de la présence de substituants sur la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} dans le cas des composés aromatiques.

Le benzène, pris dans notre étude, comme molécule de base présente plusieurs bandes d'absorption dans l'U.V. dont une en particulier qui a pour valeur $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$.

Si des substituants sont présents sur la molécule de benzène, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{\max} est augmentée comme l'indique le tableau suivant :

Source : [http://www4.ac-nancy-](http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/spectro_UV/Spectroscopie_ultraviolette_fichiers/SPECTRUV.htm)

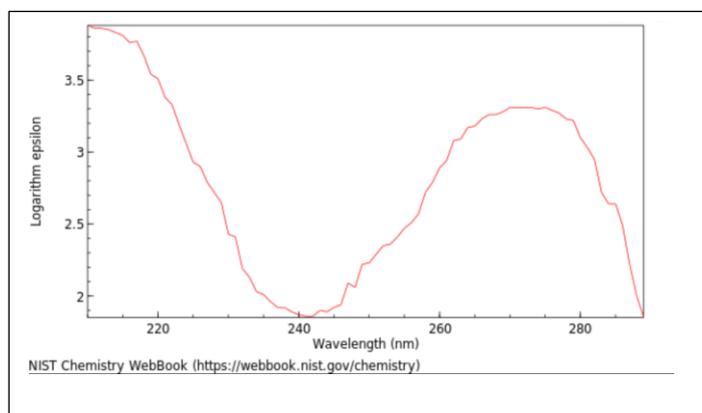
[metz.fr/physique/liens/Jumber/spectro_UV/Spectroscopie_ultraviolette_fichiers/SPECTRUV.htm](http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/spectro_UV/Spectroscopie_ultraviolette_fichiers/SPECTRUV.htm)

Substituant	- Cl	- OH	- NH ₂
Bande d'absorption	+ 7	+ 14	+ 24

Document 3 : Absorption de quelques dérivés du benzène.

Composés	λ_{\max} (nm)
Phénol	271
Aniline	284
Chlorobenzène	258

Document 4 : Spectre U.V de la molécule inconnue.



Identifier la molécule correspondant à ce spectre U.V. en justifiant votre réponse et indiquer son nom et sa formule semi-développée.

Correction :

- On peut lire sur le spectre U.V que la molécule inconnue absorbe au maximum à une longueur d'onde comprise entre 270 nm et 275 nm.
- Cette valeur correspond à l'absorption du benzène ($\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$) à laquelle est ajoutée de 14 nm correspondant à la présence d'un groupement -OH. Soit $256 + 14 = 270 \text{ nm}$.
- Il s'agit donc de la molécule de phénol de formule semi-développée :

