

Thème : Spectroscopie
Cours 3 : Spectroscopie U.V. et I.R.
(version professeur)

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

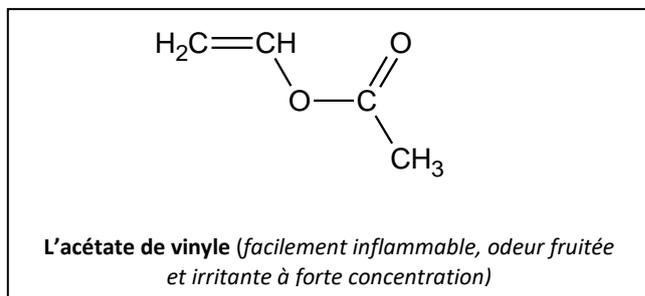
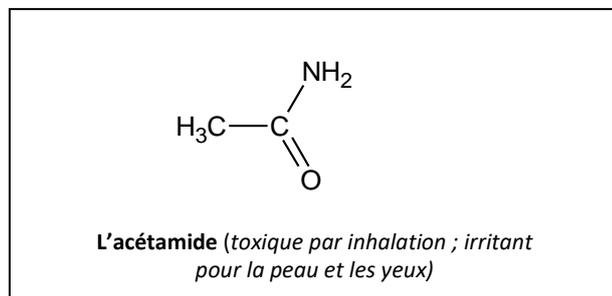
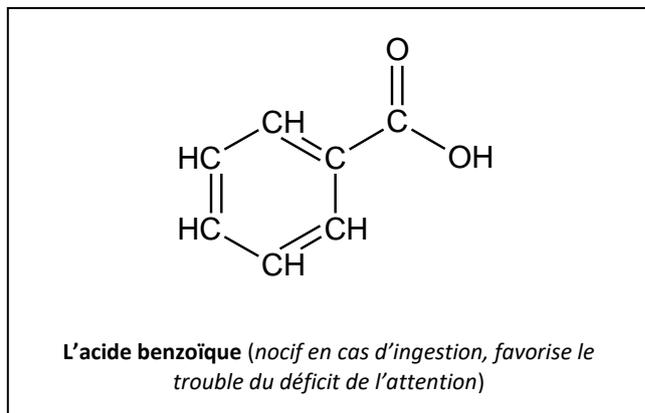
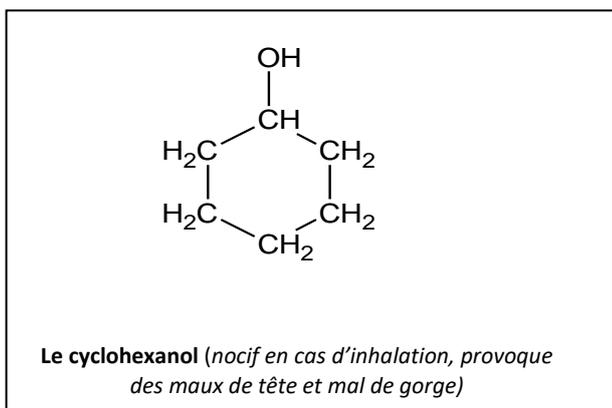
Absorbance ; loi de BeerLambert.

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

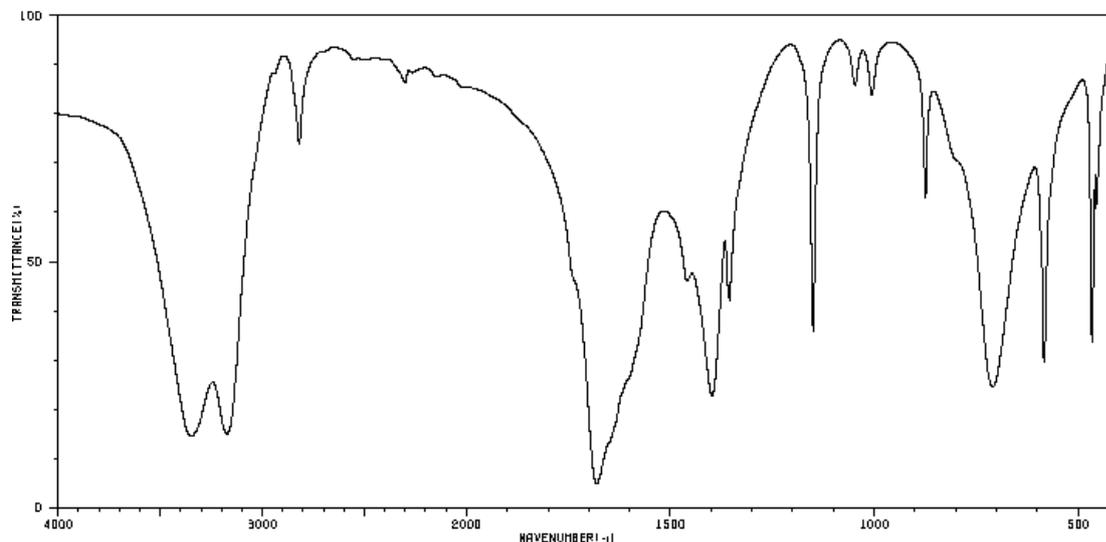
Activité 1 : Entretien d'embauche.

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.

Document 1 : les quatre molécules proposées.



Document 2 : le spectre IR de la molécule X.



Document 3 : Extrait du site : <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRInterpretation.htm>

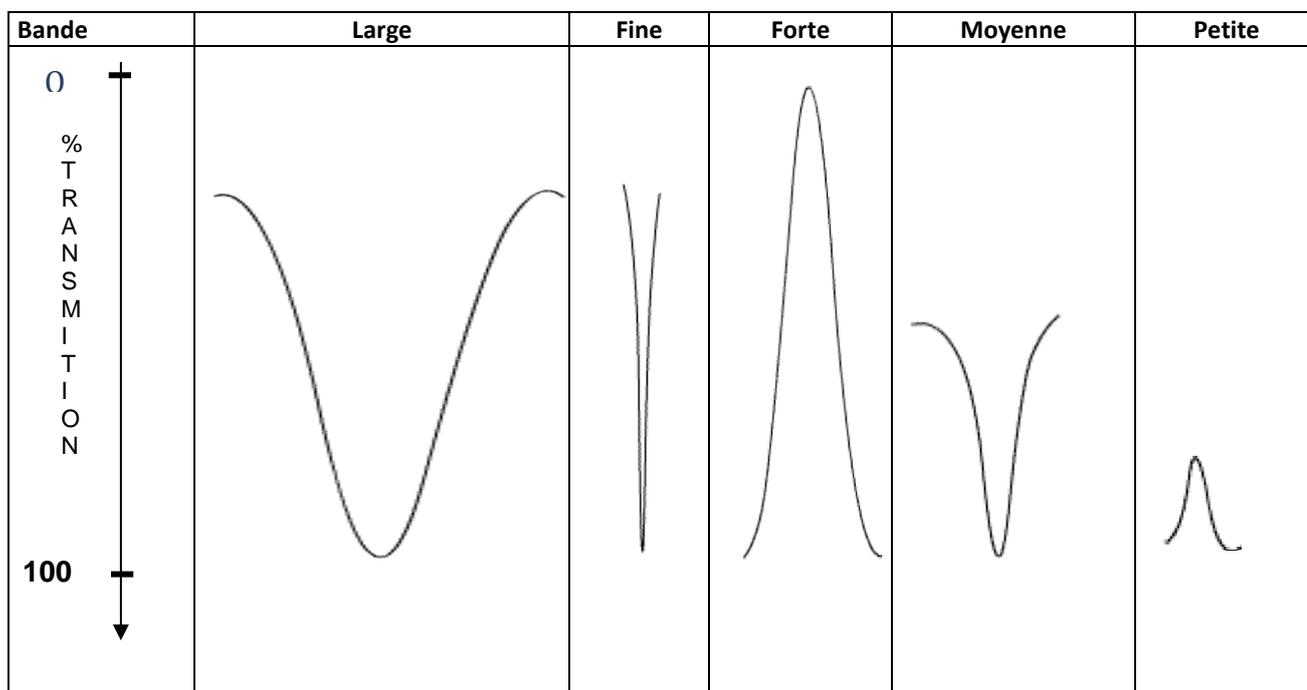
Introduction to Interpretation of Infrared Spectra

IR Spectroscopy is an extremely effective method for determining the presence or absence of a wide variety of functional groups in a molecule... One way to begin analyzing an IR spectrum is to start at the high wavenumber end of the spectrum (typically 4000 cm^{-1}) and look for the presence and absence of characteristic absorptions as you move toward lower wavenumbers. Some of the most common, and distinctive, absorptions are organized into several regions below...

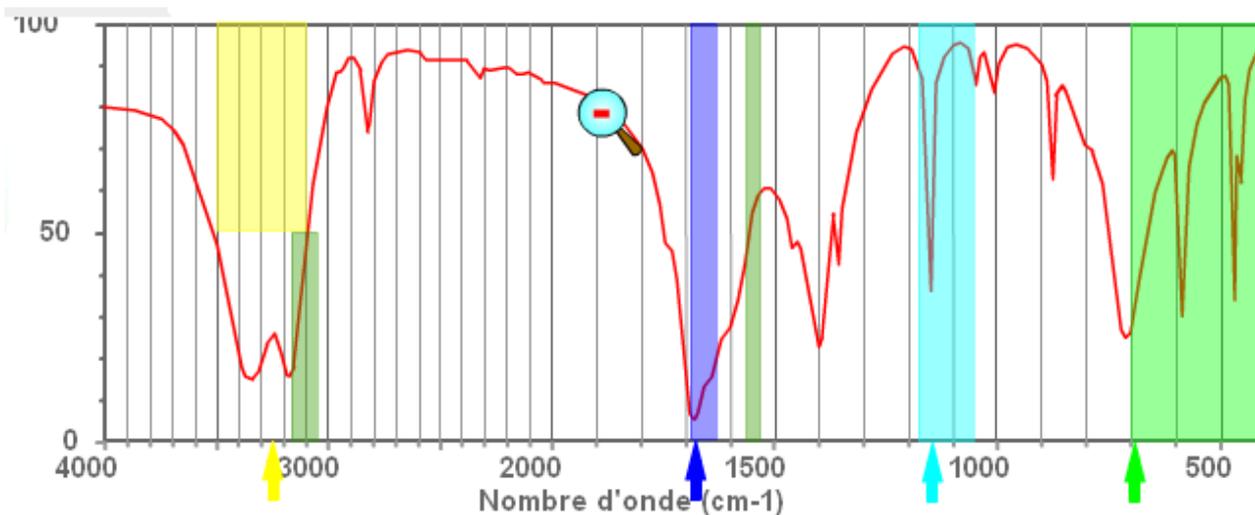
Document 4 : Table des nombre d'ondes en spectroscopie IR

Liaison	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Intensité et commentaire
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison N-H	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O	Entre 1625 et 1820 cm^{-1}	Bande forte et de largeur moyenne.
Liaison C=O des esters	Entre 1700 et 1750 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O des acides carboxyliques	Entre 1660 et 1740 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O des amides	Entre 1630 et 1710 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Bande moyenne.
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre 1200 et 1320 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison CO des esters	Entre 1210 et 1260 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison NH des amides primaires	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Deux bandes moyennes larges.
Liaison NH des amides substituées	Entre 3050 et 3400 cm^{-1}	Bande moyenne large.

Document 5 : Forme et intensité des bandes



Correction :



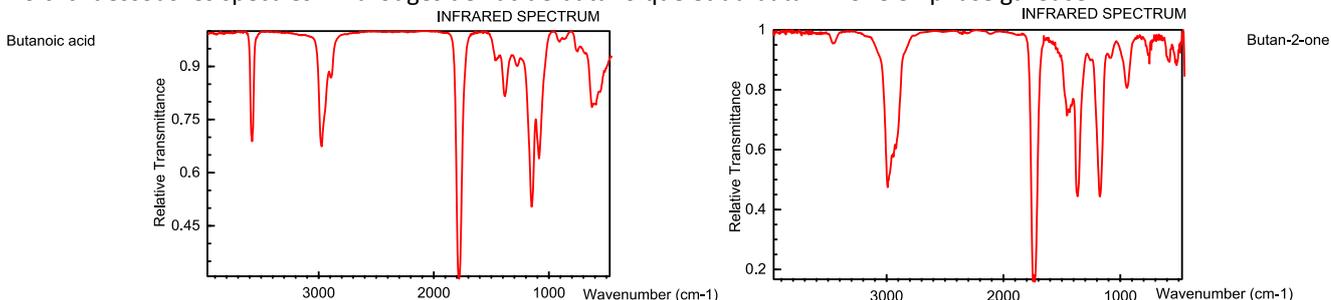
Il s'agit d'une amide primaire R-CO-NH₂.

- ➡ 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.

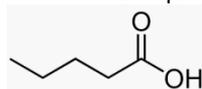


- Ecrire les formules topologiques de ces deux molécules.
- Identifier à quelle liaison correspond chaque bande située hors de l’empreinte digitale. (au-delà de 1 000 cm⁻¹)
- En conclusion, une fonction acide carboxylique en phase gazeuse sera caractérisée par combien de bandes et situées à quel niveau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

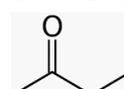
Correction :

- Formules topologiques :

Acide butanoïque



Butan-2-one

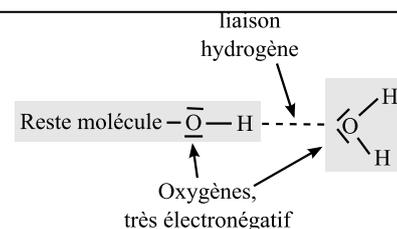


- Pour les deux molécules : bande d’absorption à 1 800 cm⁻¹ correspondant au groupement C = O et bande d’absorption à 3 000 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C – H.
- Pour l’acide butanoïque, une bande d’absorption à 3 700 cm⁻¹ correspondant au groupement O – H d’un acide carboxylique.
- Les bandes caractéristiques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

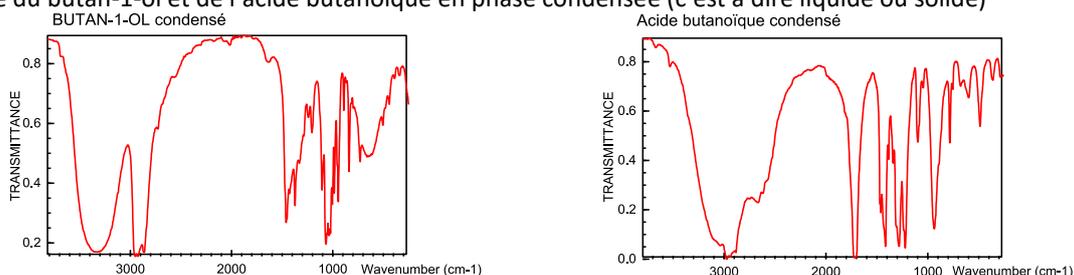
Partie II : En phase condensée (liquide ou solide)

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.

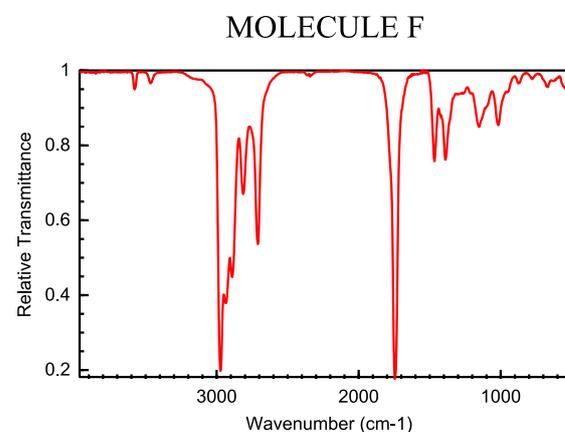
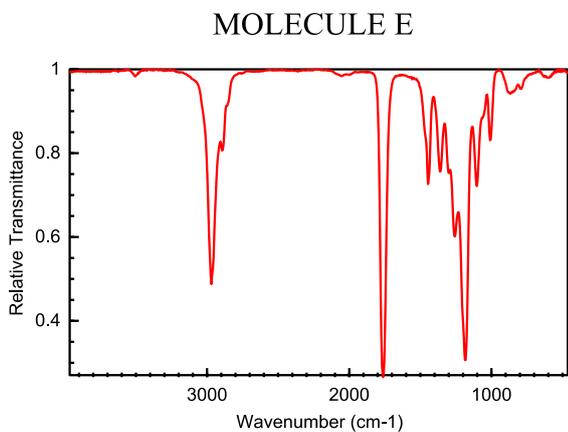
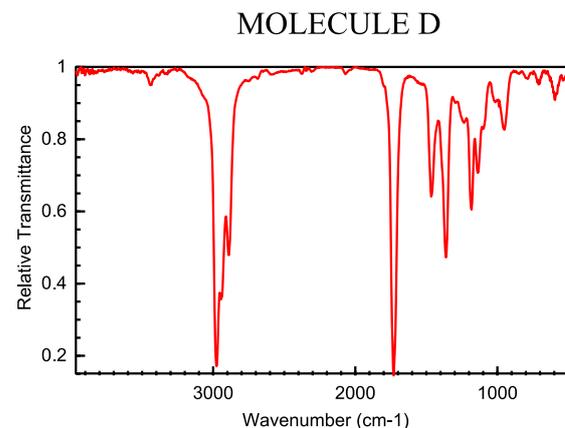
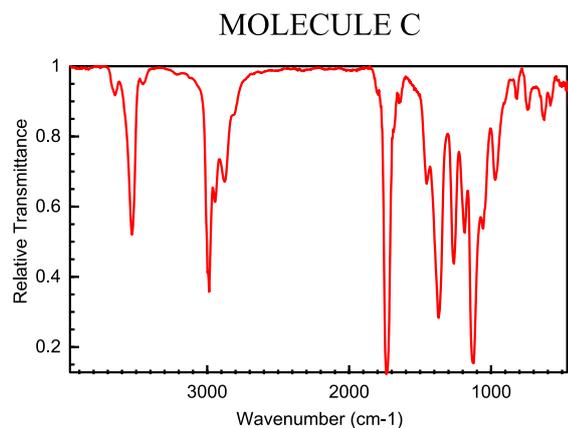
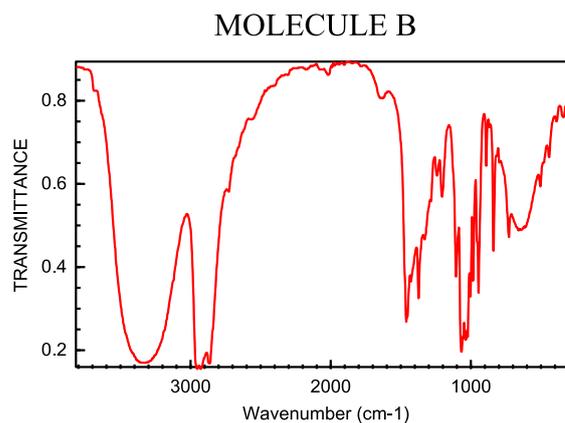
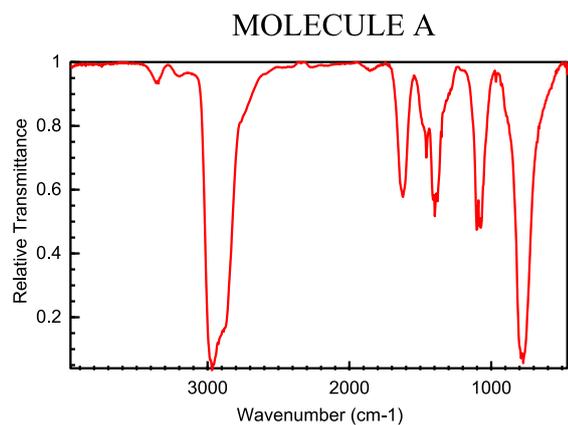
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur de la bande	Intensité
C _{tétra} -H	Autour de 3000	large	Moyenne à forte
O-H en phase gazeuse	Vers 3700	fine	Moyenne
O-H en phase condensée	Vers 3300	Très large	Forte
C=O	Vers 1800	fine	Forte

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.

Molécule inconnue	Molécules proposées correspondantes à celle inconnue (toutes en phase gazeuse sauf mention contraire)
A	2-méthylpropan-2-ol Butan-2-one Ethanamine
B	Pentan-2-ol en phase condensée Acide propanoïque en phase condensée Butan-2-ol
C	3-hydroxybutanone (butan-2-one avec OH sur 3 ^{ème} C) Pentan-2-ol Pentan-3-one
D	3-hydroxypentan-2-one (pentan-2-one avec OH sur 3 ^{ème} C) 3-méthylpentan-2-one 2-méthylpentan-2-ol
E	Acide Butanoïque Butan-2-one Butanoate d'éthyle
F	3-méthylpentanal Acide 2-méthylpropanoïque Ethanoate de méthyle

Correction :

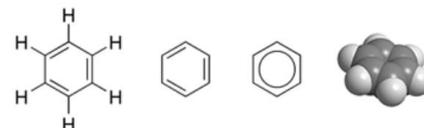
Molécule inconnue	Molécules proposées correspondantes à celle inconnue (toutes en phase gazeuse sauf mention contraire)
A	2-méthylpropan-2-ol : NON, pas de bande à 3700 OH Butan-2-one : NON : pas de bande à 1800 C=O Ethanamine : OUI, bande peu intense et fine vers 3300 due à NH
B	Pentan-2-ol en phase 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 :

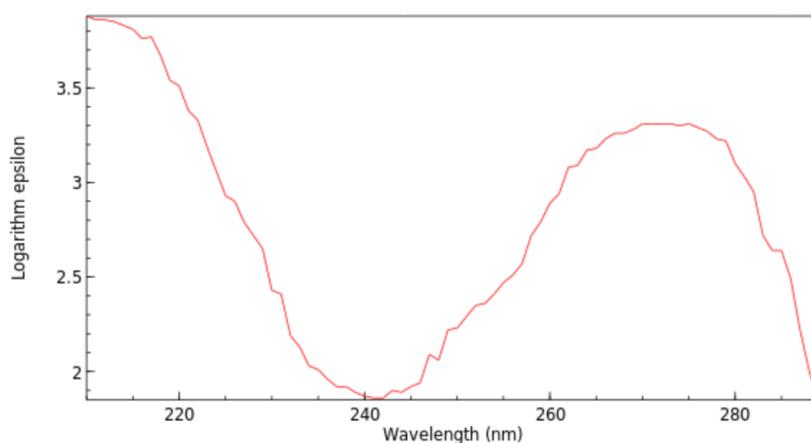
Source : http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/spectro_UV/Spectroscopie_ultraviolette_fichiers/SPECTRUV.htm

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.

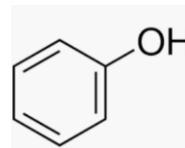


NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

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 :



Activité 5 : Loi de Beer-Lambert.

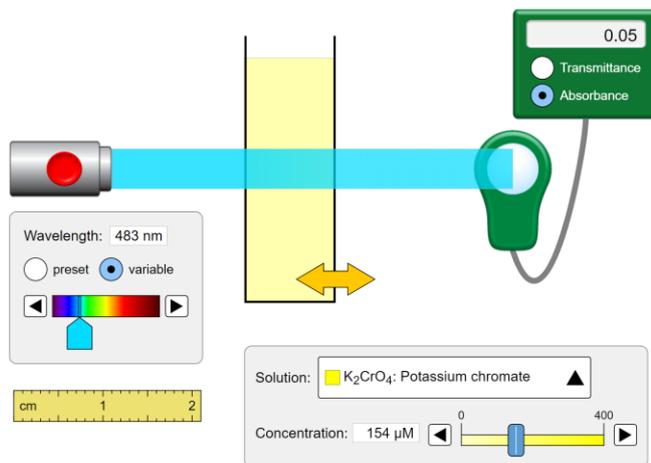
Problématique: Déterminer à quelle longueur d'onde on doit régler le spectrophotomètre afin d'effectuer des mesures précises, puis mettre en évidence la relation de proportionnalité entre la concentration de cette molécule et de son absorbance. (un graphe tracé sur Regressi est demandé pour au moins l'une des deux molécules).

On en déduira la concentration des molécules étudiées sachant que chacune d'elles présentent toutes les deux, une absorption égale à $A = 1,10$.

La détermination de la concentration s'effectuera à partir du graphique tracé pour une des deux molécules et directement à partir de l'animation pour l'autre molécule.

Document : Simulateur de la loi de Beer-Lambert (phet Simulation Université du Colorado)

- <https://edu.rsc.org/resources/beers-law-simulation/1432.article>
- <https://edu.rsc.org/download?ac=501329>



Utiliser le simulateur pour répondre à la problématique pour les molécules suivantes :

- Le chromate de potassium en solution aqueuse $2K^+ CrO_4^{2-}$
- Le permanganate de potassium en solution aqueuse $K^+ MnO_4^-$

Tableau de valeurs pour la molécule choisie :

C (mol/L)					
A					

Correction :

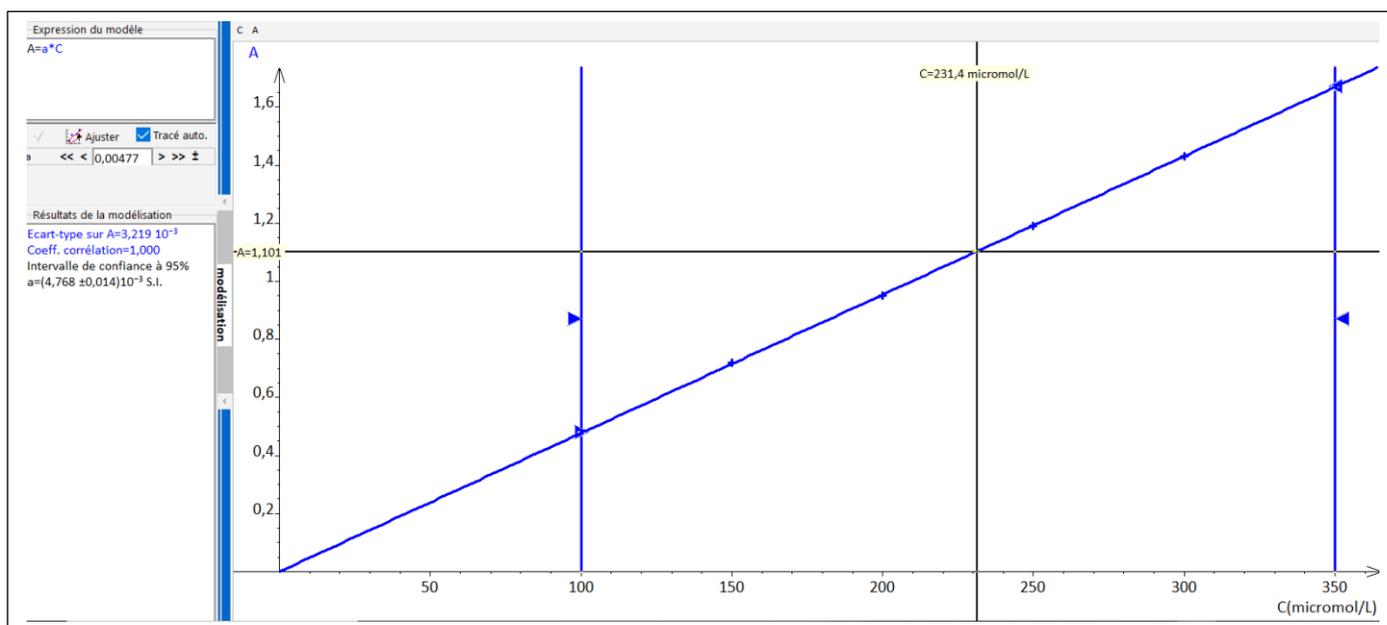
- Le chromate de potassium en solution aqueuse $2K^+ CrO_4^{2-}$ absorbe au maximum à une longueur d'onde $\lambda_{max} = 411 \text{ nm}$
- Le permanganate de potassium en solution aqueuse $K^+ MnO_4^-$ absorbe au maximum à $\lambda_{max} = 566 \text{ nm}$

Le spectrophotomètre sera donc réglé à ces deux longueurs d'onde.

Tableau de valeurs pour le chromate de potassium

C ($\mu\text{mol/L}$)	100	150	200	250	300	350
A	0,48	0,72	0,95	1,19	1,43	1,67

Graphique $A = f(A)$



La concentration correspondant à l'absorption $A = 1,10$ est $C = 231 \mu\text{mol.L}^{-1}$