

« Les spectres et les revenants, ç a n'a rien à voir. » Marc Lévy .

Objectifs :

Spectres UV-visible : Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.

Spectres IR : Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.

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.

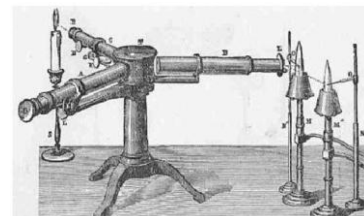
Spectres RMN du proton : Identification de molécules organiques à l'aide :

- du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des $(n+1)$ -uplets.

1. Spectres UV-visible :

1.1. historique :

En 1672, Isaac Newton (1642-1727) met en évidence la composition poly-chromatique de la lumière blanche. Il utilise un prisme pour obtenir le spectre lumineux du soleil.



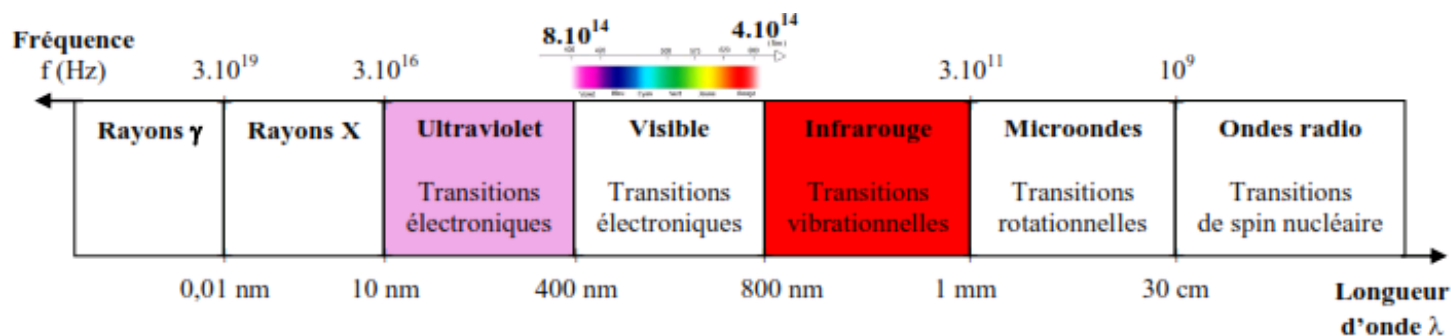
En 1860, Gustav Kirchhoff et Robert Bunsen posent les bases techniques de l'analyse spectrale qui va révolutionner la connaissance de « l'infiniment petit ».

Connaître la composition en masse d'une substance est insuffisant pour en déterminer toutes les propriétés : l'activité d'une molécule est en effet liée à sa structure tridimensionnelle. C'est là la grande force des procédés spectroscopiques que de proposer une analyse structurale très fine.

Les spectroscopies sont des méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'absorption (ou l'émission) quantifiée d'un rayonnement électromagnétique (ou d'un photon) par une substance.

Cette absorption quantifiée d'un rayonnement par une molécule, caractérisée par une bande d'absorption dans un spectre de fréquence, provoque une modification des distances entre les particules (électrons et noyaux) qui la composent : on parle de transition.

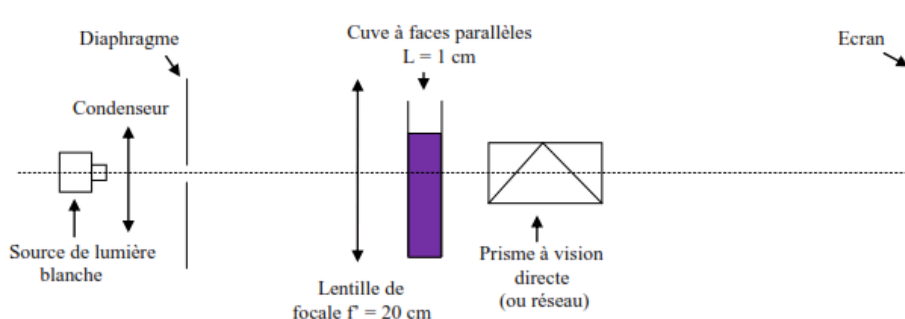
A chaque plage de rayonnement, correspond un type de transitions : les transitions électroniques correspondent au domaine ultraviolet – visible ($200 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), les transitions de vibration des molécules ont lieu dans l'infrarouge ($800 \text{ nm} < \lambda < 1 \text{ mm}$), les transitions de rotation relèvent des microondes ($1 \text{ mm} < \lambda < 30 \text{ cm}$), tandis que les transitions entre les états de spin des noyaux sont du ressort des ondes radio ($0,3 \text{ m} < \lambda < \text{qq m}$).



1.2. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

Pour illustrer le principe de la spectrophotométrie visible, on peut réaliser le montage suivant :

Interposer la solution colorée (permanganate de potassium $c = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ou sulfate de cuivre) entre la lentille et le système dispersif.



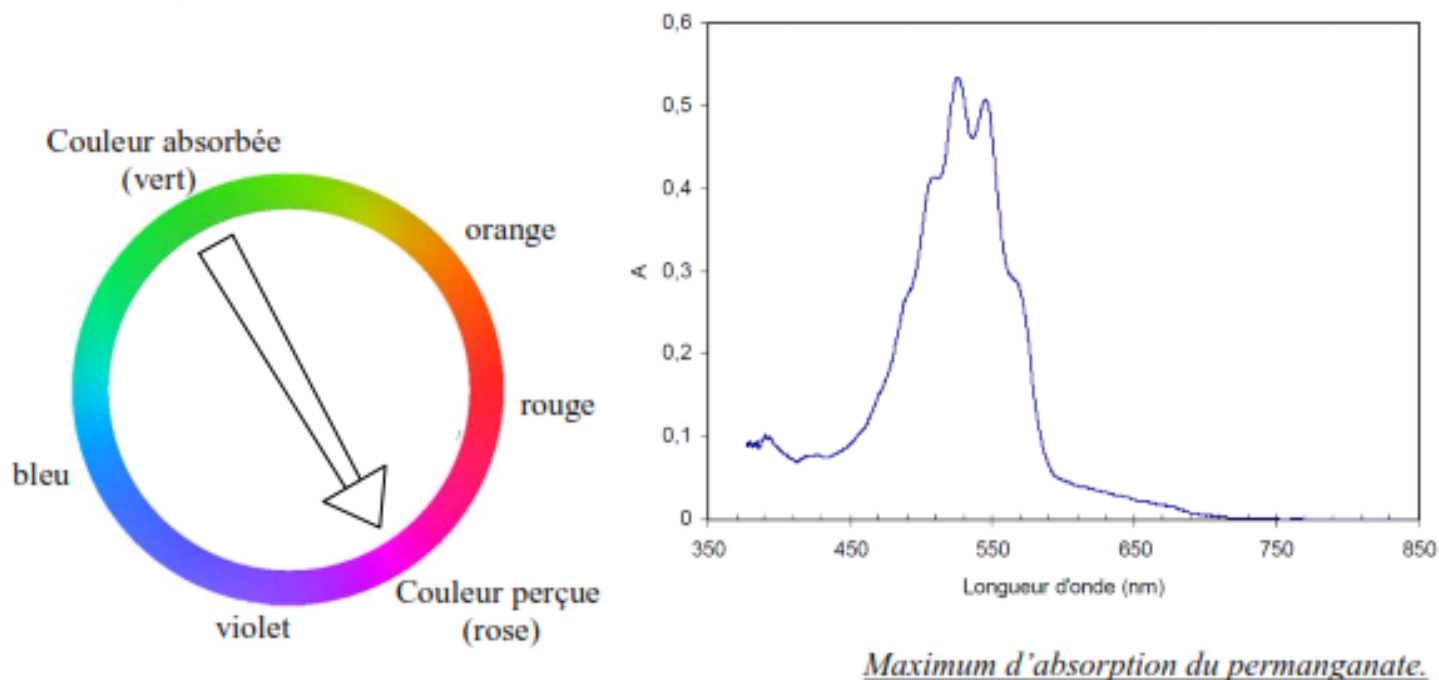
Observations : Sur l'écran, on obtient le spectre d'absorption suivant :



On observe ainsi l'absence de la plage de couleur verte.

1.3. Couleur absorbée et couleur perçue :

La couleur de la molécule absorbante est complémentaire de celle de la radiation absorbée (voir schéma ci-dessous). Cela explique la coloration violette du permanganate. Une substance est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. Conformément au programme, on a ainsi fait le lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques (voir schéma ci-dessous).



Une substance n'est colorée que si elle absorbe certaines radiations du visible ; elle prend alors la couleur complémentaire de la radiation absorbée.

1.4. Détermination de la concentration d'une espèce: loi de Beer - Lambert :

On commence par choisir une longueur d'onde de travail λ . Le plus souvent, pour des raisons de précision on se place à un pic d'absorption (ce n'est cependant pas obligatoire). Pour cette longueur d'onde λ , on trace ensuite la courbe d'étalonnage $A = f(c)$: le domaine linéaire correspond à la validité de la loi de Beer-Lambert. On peut ensuite déterminer directement la concentration d'une espèce par une simple mesure de l'absorbance.

On obtient alors la loi de **Beer-Lambert** : $A = \varepsilon_{\lambda} \times L \times C$

ε est le **coefficient d'extinction molaire** ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) ou mieux : **coefficient d'absorption linéique molaire** (terme recommandé par l'IUPAC, l'International Union of Pure and Applied Chemistry).

* **Note** : le plus souvent, on utilise des cuves de 1 cm de large ($L = 1\text{ cm}$).

b) Additivité des absorbances

On vérifie très simplement que $A_1 + A_2$ correspond à l'absorbance d'une solution contenant deux constituants absorbant, respectivement aux concentrations c_1 et c_2 : les absorbances sont additives. On peut donc comparer une solution contenant différents composés à une autre dans laquelle l'un serait absent. Ce procédé est assez pratique, à condition que les différents constituants soient spectateurs...

c) Limites

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que pour des solutions peu concentrées et en lumière monochromatique. De plus, la dilution ne doit pas entraîner de déplacement d'équilibres chimiques qui fausseraient la concentration de l'espèce absorbante.

2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

1.5. LE DOMAINE INFRAROUGE

Le rayonnement infrarouge (« **rayons calorifiques** ») fut découvert en 1800 par le musicien et astronome germano-britannique **Frédéric Wilhelm Herschel** (1738-1822) ; en mesurant les températures dans différentes zones du spectre solaire, il constata que le maximum se situait en dehors du domaine visible.

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une molécule. Cette technique d'analyse (non destructive) est particulièrement fine : elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration.

Proche, moyen et lointain infrarouge :

Le domaine infrarouge concerne les longueurs d'onde comprises entre 800 nm et 50 μm (pas de délimitation stricte). On distingue généralement les 3 domaines suivants :

→ de 0,8 μm à 2,5 μm , il s'agit du **proche infrarouge**, domaine peu utile à l'élucidation des structures moléculaires.

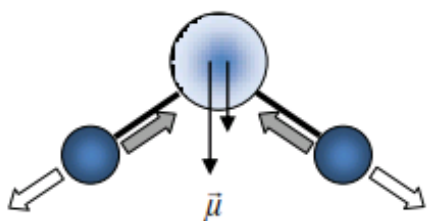
→ Pour λ compris entre 2,5 μm et 25 μm , le **moyen infrarouge** est le domaine le plus riche en informations et le plus accessible expérimentalement. Il correspond au domaine de nombre d'onde : et de fréquence : $10^{13} \text{ Hz} < f < 10^{14} \text{ Hz}$.
 $400 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4\,000 \text{ cm}^{-1}$

Le nombre d'onde est une grandeur proportionnelle au nombre d'oscillations qu'effectue une onde par une unité de longueur : c'est le nombre de longueurs d'onde présentes sur une distance de 2π unités de longueur. Ce nombre d'onde est ainsi une grandeur inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Son unité est le radian par mètre.

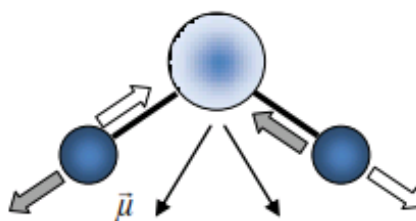
→ Au-delà, le **lointain infrarouge** ($\lambda < 400 \text{ cm}^{-1}$) est un domaine réservé à la recherche. Ce domaine, ainsi que celui des microondes, affecte les rotations des molécules.

1.6. Origine du spectre :

Considérons les vibrations d'une molécule d'eau :



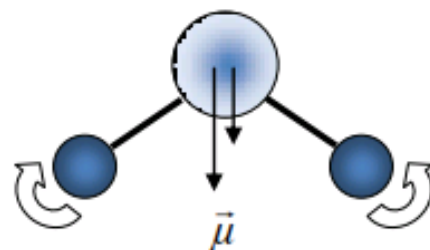
Vibration d'élongation (stretching) symétrique.



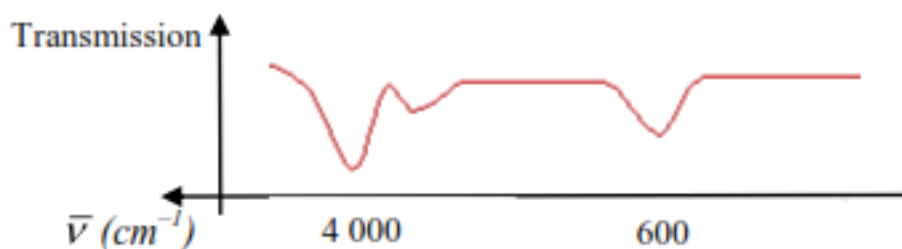
Vibration d'élongation (stretching) asymétrique.

Dans le cas de l'élongation symétrique, les liaisons O-H s'allongent et se rétrécissent en même temps, alors qu'une liaison O-H s'allonge quand l'autre se rétrécit dans le cas de l'élongation asymétrique.

La vibration de déformation entraîne une variation du moment dipolaire plus faible que dans le cas de la vibration d'élongation asymétrique. Il n'est donc pas étonnant de trouver une intensité faible à la vibration de déformation associée à la molécule d'eau.



Vibration de déformation (bending).



Spectre de transmission de H_2O .

On peut alors interpréter simplement le spectre de transmission de la molécule d'eau :

Le 1^{er} pic intense correspond à la vibration d'élongation asymétrique, le second plus faible traduit vibration d'élongation symétrique, et le dernier d'intensité moyenne est caractéristique de la vibration de déformation.

1.7. ANALYSE D'UN SPECTRE

Bien sûr on ne mémoriser pas les données suivantes ! Les tables d'absorption seront toujours fournies.

Les vibrations de valence sont notées : ν et les vibrations d'élongation : δ .
Pour l'intensité du pic, on note : F pour forte et M pour moyenne.

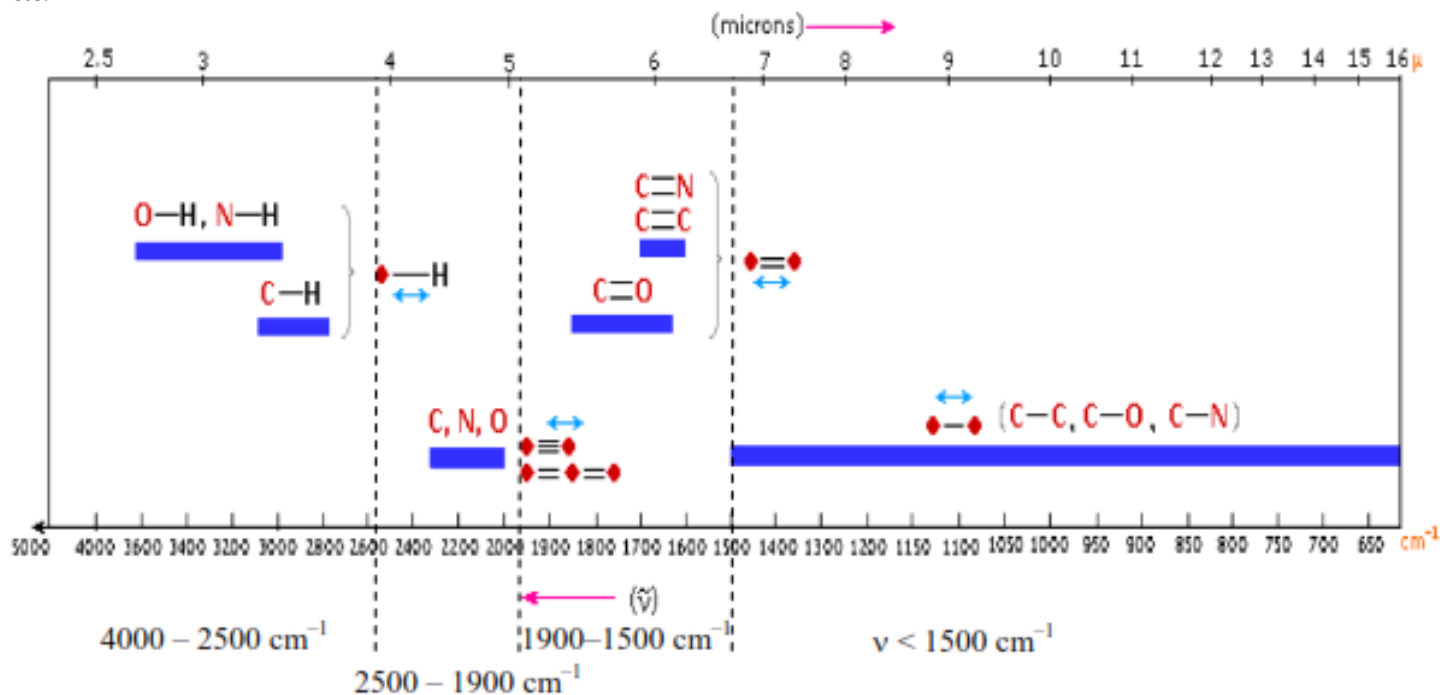
On peut distinguer 4 domaines dans le spectre :

→ **4000 – 2500 cm^{-1}** correspondant aux élongations O-H : O-H , N-H , C-H ...

→ **2500 – 1900 cm^{-1}** correspondant aux élongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et aux élongations des doubles liaisons cumulées : $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, isocyanates ...).

→ **1900 – 1500 cm^{-1}** correspondant aux élongations des doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO ...

→ **1500 – 200 cm^{-1}** correspondant aux liaisons simples C-N , C-O (forte entre 1000 et 1300 cm^{-1}), ainsi qu'à celles comportant des atomes massifs. Cette zone d'empreinte digitale est difficilement exploitable mais permet d'identifier une substance sans erreur et d'attester de sa pureté.



On peut suivre le protocole suivant pour déterminer les groupes fonctionnels présents dans la substance étudiée :

→ **On cherche un groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$ caractérisé par une bande intense entre 1820 et 1660 cm^{-1}**

. Si oui :

- **ACIDE** si présence d'un groupe alcool OH caractérisé par une bande large entre 3400 et 2400 cm^{-1} .

(- **AMIDE** si présence d'une bande d'intensité moyenne vers 3500 cm^{-1})

- **ESTER** si présence d'un groupe C-O caractérisé par une bande intense vers 1300 et 1000 cm^{-1}

- **ANHYDRIDE** si présence de deux bandes carbonyles vers 1810 et 1760 cm^{-1}

- **ALDEHYDE** si présence de deux bandes CH caractéristiques vers 2850 et 2750 cm^{-1}

- **CETONE** si les 5 cas précédents sont négatifs.

→ **Si $\text{C}=\text{O}$ est absent, on cherche :**

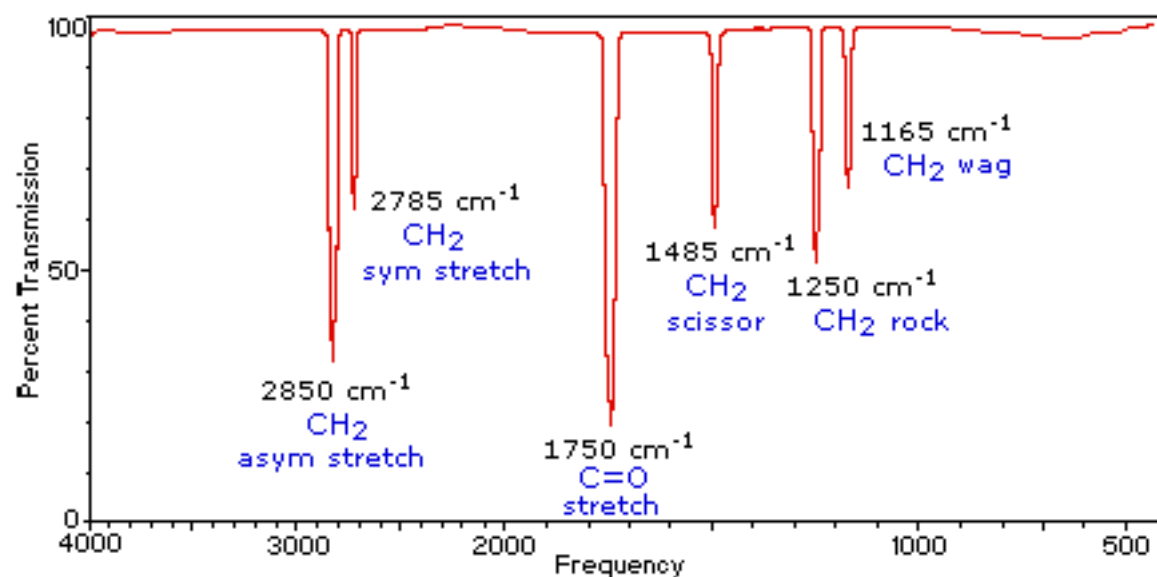
- **ALCOOL** si présence de la large bande OH vers 3600-3000 cm^{-1} , confirmé par la bande C-O vers 1300-1000 cm^{-1} .

→ **On recherche des doubles liaisons : bande faible vers 1650 cm^{-1}**

. La présence de bandes $=\text{C-H}$ à la gauche de 3000 cm^{-1} confirme la présence d'insaturations.

EXEMPLE D'ANALYSE :

On donne ci-dessous le spectre du formaldéhyde.



Spectre du formaldéhyde ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). Transmittance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).