

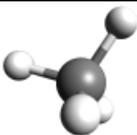
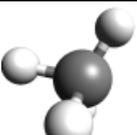
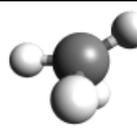
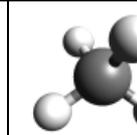
Matériel:

- logiciel Specam

I) spectroscopie infrarouge (IR)**1) principe de la spectroscopie IR**

Ouvrir le logiciel specamp. Cliquer sur l'icône

Spectroscopie IR:  qui explique le principe de la spectroscopie IR.**Q1** Quelles sont les 2 modes de vibration d'une molécule ?**Q2** Combien de mode de vibration possède la molécule de dioxygène ?**Q3** Représenter par des flèches le déplacement des atomes de la molécule lors des vibrations suivantes :

Vibration symétrique	Vibration de rotation	Vibration de cisaillement	Vibration de torsion
			

Q4 Compléter le texte suivant :

Principe de la spectroscopie IR : La spectroscopie IR utilise des _____ dont la longueur d'onde est comprise entre **2500 nm et 25000 nm** _____ de la **molécule**. Lorsque l'énergie des OEM correspond à une énergie de _____ de la molécule, elles sont en partie _____. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines _____ (C-O, C-C, C-H et..) et d'en déduire les _____ **présents dans la** molécule (groupe carboxyle _____, hydroxyle _____ etc..).

Réponse :**Q1** : les 2 modes de vibration sont :

- vibration d'élongation
- vibration de déformation

Q2 : la molécule d'oxygène est linéaire et elle comporte $n = 2$ atomes. Elle possède $3n - 5 = 3 \times 2 - 5 = 1$ mode de vibration (vibration symétrique).**Q4** La spectroscopie IR utilise des OEM dont la longueur d'onde est comprise entre **2500 nm et 25000 nm**. Les OEM interagissent avec **les liaisons**

covalentes de la molécule. Lorsque l'énergie des OEM correspond à une énergie de vibration de la molécule, elles sont en partie absorbées. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons (C-O, C-C, C-H et..) et d'en déduire **les groupes caractéristiques présents dans la** molécule (groupe carboxyle COOH, hydroxyle O-H etc..).

2) observation du spectre infrarouge de l'acide éthanoïque**Q1** Ecrire la formule développée de l'acide éthanoïque. Faire le recensement de toutes les différentes liaisons covalentes existant dans cette molécule. Quelle est le nom du groupe caractéristique de cette molécule ainsi que le nom de sa famille chimique?**Q2** Cliquer sur l'icône IR scan de spectre . Cliquer sur l'icône charger un spectre IR. Ouvrir le répertoire COOH correspondant aux acides carboxyliques puis cliquer sur le fichier acide acétique (acide éthanoïque). Cliquer sur l'option **longueur d'onde**. Quelles sont les 2 grandeurs, ainsi que leurs unités, affichées sur les axes horizontaux et verticaux du spectre ?**Q3** Quelle est la plage de longueur d'onde en **nanomètre** et de nombre d'onde en cm^{-1} utilisée pour construire ce spectre ? Quelle est la relation entre le nombre d'onde et la longueur d'onde ? Les OEM utilisées font-elles partie des IR ?**Q4** Compléter le texte suivant : le spectre IR d'une espèce chimique représente la _____ en ordonnée en fonction du _____ en abscisse. Généralement le nombre d'onde _____ est exprimé en _____. Une transmittance de 100 % indique que l'IR n'est _____. Lorsqu'un IR ou une bande d'IR est absorbé alors on observe un _____ ou une _____ (transmittance _____ donc absorbance _____) orienté vers le bas. Lorsqu'un IR est absorbé c'est que son énergie correspond à l'énergie de vibration d'une _____. A chaque _____ ou _____

_____ correspond une liaison chimique.

Réponse :

Q1 $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Les liaisons de la molécule d'acide éthanóïque : C-C ; C-H ; C-O ; O-H ; C=O (acide carboxylique). Le groupe caractéristique est appelé groupe carboxyle, la famille chimique est la famille des acides carboxyliques.

Q2

- sur l'axe horizontal est affiché **Le nombre d'onde** σ (cm^{-1}) ou la longueur d'onde λ de l'OEM envoyé dans la cuve.

- sur l'axe vertical est affiché la transmittance T correspondant à la longueur d'onde (elle est égale au rapport de l'intensité transmise I à travers la substance à analyser sur l'intensité I_0 transmise par le solvant). La transmittance n'a pas d'unité, sa valeur est comprise entre 0 et 1 :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Q3

Le nombre d'onde est égal à l'inverse de la longueur d'onde:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

unité légale : λ (m), σ (m^{-1})

Plage de nombre d'onde et de longueur d'onde utilisé :

$$4000 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 400 \text{ cm}^{-1}$$

$$2500 \text{ nm} < \lambda < 25000 \text{ nm}$$

Les OEM font parties des IR car leur longueur d'onde est supérieure à 800 nm. Ils font partie de l'IR moyen dont la longueur d'onde est comprise entre 2,5 μm et 50 μm .

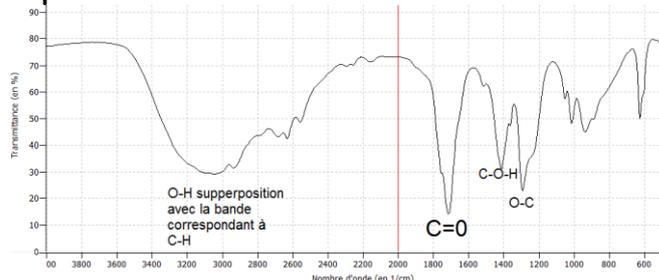
Q4 Le spectre IR d'une espèce chimique représente la transmittance T en ordonnée en fonction du nombre d'onde σ en abscisse. Généralement le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1} . Une transmittance de 100 % indique que l'IR n'est pas absorbé. Lorsqu'un IR ou une bande d'IR est absorbé alors on observe un pic ou une bande d'absorption (transmittance faible donc absorbance élevée) orienté vers le bas. Lorsqu'un IR est absorbé c'est que son énergie correspond à l'énergie de vibration d'une liaison. A chaque pic ou bande d'absorption correspond une liaison chimique.

3) analyse du spectre infrarouge de l'acide éthanóïque

A l'aide du tableau 1 donné en annexe, écrire sur les bandes d'absorption du spectre IR de l'acide éthanóïque, la liaison correspondante (excepté la liaison C-C qui n'est pas répertoriée dans le tableau).



Réponse



II) spectroscopie RMN du proton (résonance magnétique nucléaire du proton)

1) principe de la spectroscopie RMN

Ouvrir le logiciel Specamp. Cliquer sur spectroscopie RMN dans la barre de menu puis charger un spectre RMN du proton. Cliquer sur l'icône charger un spectre

Charger un spectre RMN : . Ouvrir le répertoire alcool puis choisir le fichier HNMR_1-propanol.jdx qui correspond au propan-1-ol. Pour agrandir une partie du spectre cliquer avec le bouton gauche de la souris puis déplacer le curseur. Pour annuler le zoom cliquer sur le bouton droit de la souris.

Principe de la RMN : la résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les **atomes d'hydrogène** d'une molécule ainsi que la **nature** et le **nombre d'atomes** de leur environnement proche. L'appareil émet une **OEM** qui **interagit** avec le noyau des atomes d'hydrogène donc avec le **proton** d'où le nom de **RMN du proton**. On place un échantillon de matière dans un champ magnétique B_0 . On envoie une OEM qui fait **entrer en résonance le proton** qui vibre à une fréquence f . En retournant à son état initial le proton émet une OEM de fréquence f qui est enregistrée puis

traitée afin d'obtenir le spectre RMN. La RMN permet ainsi de distinguer dans la molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ les protons du groupe CH_3 ceux du groupe CH_2 et celui du groupe OH .

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de **signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins**. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène. L'environnement de l'atome ou du groupe d'atome influe sur:

- **la position du signal**, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique δ .

Le déplacement chimique δ d'un atome d'hydrogène dépend des atomes présents dans son environnement. Son unité est la ppm (partie par million). Il dépend de la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène.

- **sa multiplicité** (nombre de pics le composant)

Une **courbe d'intégration** se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs. La hauteur des paliers ou hauteur des sauts est inscrite à côté des paliers.

Q1 Ecrire la formule semi-développée du propan-1-ol.

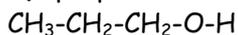
Q2 Quelles sont les unités et les grandeurs physiques inscrites sur les axes du spectre RMN de la molécule ?

Q3 Compléter le tableau suivant correspondant aux déplacements chimiques croissants.

	Nombre de pics	Déplacement chimique des pics δ (ppm)		Hauteur des sauts ou paliers
Signal 1	3			
Signal 2				
Signal 3				
Signal 4				

Réponse

Q1 propan-1-ol



Q2 sur l'axe vertical est inscrit l'intensité des pics en pourcentage, sur l'axe horizontal est indiqué leur déplacement chimique en partie par million (ppm)

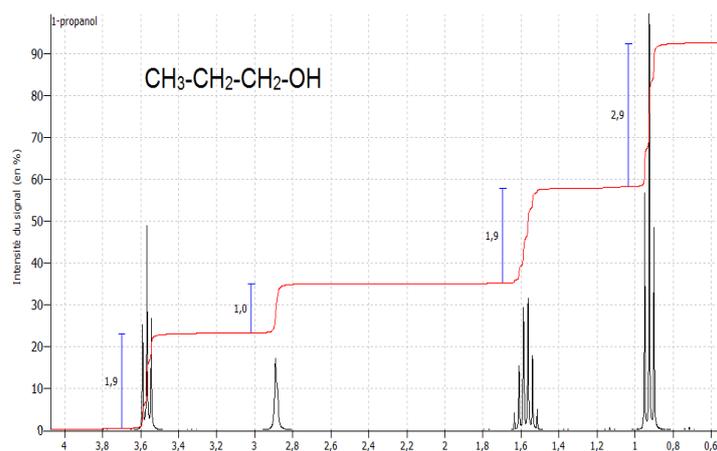
Q3

	Nombre de pics	Déplacement chimique des pics δ (ppm)	Hauteur des sauts ou paliers
Signal 1	3	0.900	2.9

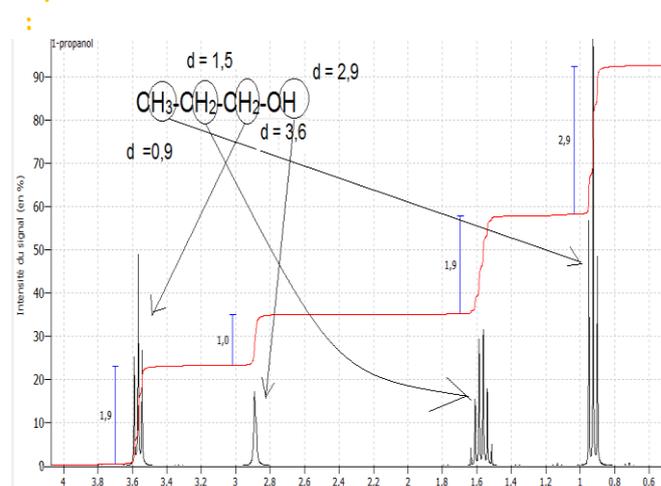
		0.925 0.950	
Signal 2	6	1.515 1.539 1.562 1.586 1.609 1.634	1.9
Signal 3	1	2.891	1
Signal 4	3	3.544 3.566 3.590	1.9

2) attribution des protons ou groupe de protons aux différents signaux

A l'aide du tableau 2 en annexe attribuer à chaque signal le groupe de proton correspondant dans la molécule. Vous indiquerez sur le graphique la valeur du déplacement chimique correspondant au proton ou groupe de proton quand cela est possible (si la valeur n'apparaît pas dans le tableau essayer de déduire de vos autres réponses la valeur du déplacement chimique).



Réponse :



3) les protons équivalents / multiplicité du signal

Dans le cas des **molécules simples** les protons sont dit **équivalents** (ils ne donnent qu'un seul signal sur le spectre) dans les cas suivants:

a) les protons sont portés par un même atome de carbone.

b) si la molécule présente **une symétrie**, les protons qui se correspondent sont **équivalents**. Dans une molécule les protons liés à un atome de carbone **interagissent** avec les protons portés par les atomes de carbone voisins : il y a **couplage** entre les atomes (les protons équivalents ne se couplent pas). Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant **n protons équivalents voisins** (porté par des carbone voisins) donne un signal constitué de **(n+1) pics** appelé **multiplet**. Les protons non liés à des **atomes de carbone** ne donnent qu'un seul pic (**1 singulet**). Ils ne peuvent se coupler à d'autres atomes d'hydrogène. Il s'agit des protons des groupes hydroxyle **-OH**, carboxyle **-CO₂H**, amine **-NH₂** ou **NH**.

Expliquer pourquoi le spectre de la molécule comporte 4 signaux. Expliquer la multiplicité de chaque signal.

Réponse :

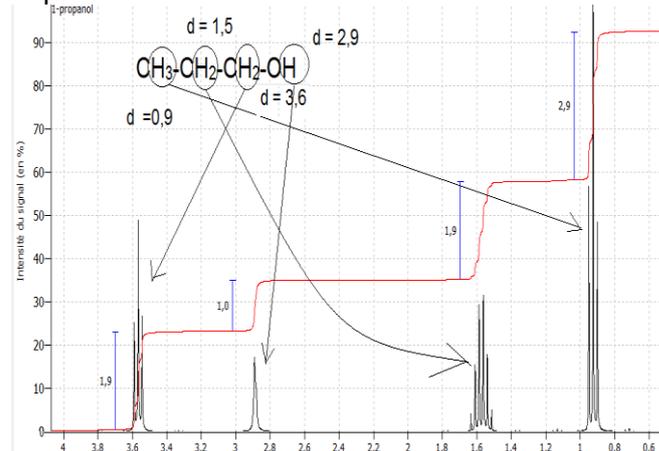
- L'hydrogène lié à l'oxygène donne un singulet car il n'est pas lié à un atome de carbone
- les 2 hydrogènes liés au carbone fonctionnel C_1 sont équivalents car ils sont liés au même atome de carbone. Ils donnent un signal avec $n+1 = 2+1 = 3$ pics car le carbone C_2 voisin comporte 2 protons équivalents.
- les 2 hydrogènes liés au carbone C_2 sont équivalents car ils sont liés au même atome de carbone. Ils donnent un signal avec $n+1 = 5+1 = 6$ pics car les carbone C_3 et C_1 voisins comporte $2+3 = 5$ atomes d'hydrogène.
- les 3 hydrogènes liés au carbone C_3 sont équivalents car ils sont liés au même atome de carbone. Ils donnent un signal avec $n+1 = 2+1 = 3$ pics car le carbone C_2 voisin comporte 2 atomes d'hydrogène.

4) signification des hauteurs h des paliers

On superpose parfois sur les spectres **une courbe d'intégration**. Elle est constituée de **paliers successifs**. La hauteur séparant deux paliers successifs est **proportionnelle** aux nombre de **protons qui résonnent**.

A l'aide de vos résultats précédent expliquer la hauteur des paliers associée à chaque signal.

Réponse :



- la hauteur $h_1 = 1$ de l'hydrogène porté par l'atome d'oxygène est la hauteur de référence.
- la hauteur $h_2 = 1,9 = 2 \cdot h_1$ (environ !) du carbone C_1 est le double de h_1 car il est lié à 2 fois plus d'atome d'hydrogène : $h_2/h_1 = 2$
- la hauteur $h_3 = 1,9 = 2 \cdot h_1$ (environ !) du carbone C_2 est le double de h_1 car il est lié à 2 fois plus d'atome d'hydrogène : $h_2/h_1 = 2$
- la hauteur $h_4 = 2,9 = 3 \cdot h_1$ (environ !) du carbone C_3 est le triple de h_1 car il est lié à 3 fois plus d'atome d'hydrogène : $h_2/h_1 = 3$

Remarque en théorie on aurait dû avoir :

$$h_1 = 1 ; h_2 = h_3 = 2 \cdot h_1 ; h_4 = 3 \cdot h_1 = 3$$

III) exercices

1) spectre IR

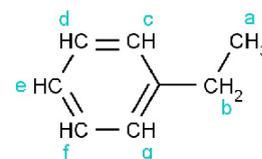
Cliquer sur l'option **spectre IR** puis **organigramme de détermination**, effectuer les exercices proposés. Attention certain comporte des erreurs ! Pour consulter les nombres d'onde correspondants aux liaisons cliquer sur **spectre IR** du menu puis **étude par fonction**.

Pour résoudre d'autres exercices, cliquer sur **spectre IR** puis attribution **spectre formule**.

2) spectre RMN

- Cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution spectre formule**. **A vous de jouer ! Attention aux cycles benzénique (C₆H₅-) hors programme** comme :

- Cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution protons signaux**.



Après chaque molécule appuyer sur **quitter module** puis à nouveau cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution protons signaux**. Ne pas effectuer d'exercice ou la molécule contient des cycles benzéniques

Programme officiel

Observer ; Ondes et matière

Les ondes et les particules sont supports d'informations. Comment les détecte-t-on ? Quelles sont les caractéristiques et les propriétés des ondes ? Comment réaliser et exploiter des spectres pour identifier des atomes et des molécules ?

Notions et contenus	Compétences exigibles
<i>Spectres UV-visible</i> 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
<i>Spectres IR</i> 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 alcools, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
<i>Spectres RMN du proton</i> 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.

Annexe

Spectroscopie infrarouge Tableau 1.

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Classes fonctionnelles	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution	Classes fonctionnelles	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
Alcanes (vibrations d'élongation)	2850-3000	forte	CH ₃ , CH ₂ & CH ; 2 ou 3 bandes	Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	2690-2840 (2 bandes)	moyenne	C-H (aldéhyde C-H)
Alcanes (vibrations de déformation)	1350-1470	moyenne	CH ₂ & CH ₃ déformation	Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1720-1740	forte	C=O (aldéhyde saturé)
Alcanes (vibrations de déformation)	1370-1390	moyenne	CH ₃ déformation	Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1710-1720	forte	C=O (cétone saturée)
Alcanes (vibrations de déformation)	720-725	faible	CH ₂ balancement	Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1675	forte	α, β-insaturation
Alcanes (vibrations de déformation)	880-995	forte	=C-H & =CH ₂	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1350-1360	forte	α-CH ₃ déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	3020-3100	moyenne	=C-H & =CH ₂ (bande généralement fine)	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1400-1450	forte	α-CH ₂ déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	1630-1680	variable	C=C (la symétrie réduit l'intensité)	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1100	moyenne	C-C-C déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	1900-2000	forte	C=C vibration d'élongation assymétrique	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	2500-3300 (acides) superposition avec les C-H	forte	O-H (bande très large)
Alcènes (vibrations de déformation)	780-850	moyenne	(déformation hors du plan)	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1705-1720 (acides)	forte	C=O (avec liaison H)
Alcènes (vibrations de déformation)	675-730	moyenne	cis-RCH=CHR	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1210-1320 (acides)	moyenne- forte	O-C (quelquefois 2 pics)
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3580-3650	variable	O-H (libre), bande généralement fine	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1785-1815 (halogénures d'acides)	forte	C=O
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3200-3550	forte	O-H (avec liaison H), bande généralement large	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1750 & 1820 (anhydrides)	forte	C=O (2-bandes)
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	970-1250	forte	C-O	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1040-1100	forte	O-C

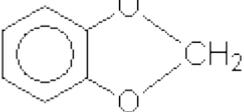
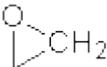
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	1330-1430	moyenne	O-H déformation dans le plan	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1735-1750 (esters)	forte	C=O
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	650-770	variable-faible	O-H déformation hors du plan	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1000-1300	forte	O-C (2-bandes)
Amines (vibrations d'élongation)	3400-3500	faible	N-H (1°-amines), 2 bandes	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1630-1695 (amides)	forte	C=O (amide I bande)
Amines (vibrations d'élongation)	3300-3400	faible	N-H (2°-amines)	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations de déformation)	1395-1440	moyenne	C-O-H déformation
Amines (vibrations d'élongation)	1000-1250	moyenne	C-N	Amide	1590-1650	moyenne	N-H (1i-amide) II bande
Amines (vibrations de déformation)	1550-1650	moyenne-forte	NH ₂ cisaillement (1°-amines)	Amide	1500-1560	moyenne	N-H (2i-amide) II bande
Amines (vibrations de déformation)	660-900	variable	NH ₂ & N-H oscillation (déplacement sur les liaisons H)	Esters	700-900	forte	S-ou
				Esters	900-1050	forte	P-OR

Tableau 2

Déplacements chimiques de protons en RMN

C-OH déplacement chimique d = 2,9 ppm

CH ₃		CH ₂		CH	
proton	d	proton	d	proton	d
CH ₃ - C	0,9	- C - CH ₂ - C	1,3	- C - CH - C	1,5
		(cyclique)	1,5	(en tête de pont)	2,2
CH ₃ - C - C=	1,1	- C - CH ₂ - C - C=	1,7		
CH ₃ - C - O	1,4	- C - CH ₂ - C - O	1,9	- C - CH - C - O	2
CH ₃ - C=C	1,6	- C - CH ₂ - C=C	2,3		
CH ₃ - Ar	2,3	- C - CH ₂ - Ar	2,7	- C - CH - Ar	3
CH ₃ - CO - R	2,2	- C - CH ₂ - CO - R	2,4	- C - CH - CO - R	2,7
CH ₃ - CO - Ar	2,6				
CH ₃ - CO - OR	2,0	- C - CH ₂ - CO - OR	2,3		
CH ₃ - CO - OAr	2,4				
CH ₃ - CO - NR	2,0				
CH ₃ - OR	3,3	- C - CH ₂ - OR	3,4	- C - CH - OR	3,7
CH ₃ - OH	3,4	- C - CH ₂ - OH	3,6	- C - CH - OH	3,9
CH ₃ - O - Ar	3,8	- C - CH ₂ - O - Ar	4,3		
CH ₃ - O - CO - R	3,7	- C - CH ₂ - O - CO - R	4,1	- C - CH - O - CO - R	4,8
CH ₃ - N -	2,3	- C - CH ₂ - N -	2,5	- C - CH - N -	2,8

$\text{CH}_3 - \text{N}^+$	3,3				
$\text{CH}_3 - \text{S} -$	2,1	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{S} -$	2,4		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{NO}_2$	1,6	$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$	4,4	$\text{C} - \text{CH} - \text{NO}_2$	4,7
		$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NO}_2$	2,1		
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}$	2,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}$	2,4		
$\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}$	1,8	$-\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}$	2,4		
			5,9		
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	3,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	3,4	$-\text{C} - \text{CH} - \text{Cl}$	4,0
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl}$	1,5	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{Cl}$	1,6
$\text{CH}_3 - \text{Br}$	2,7	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$	3,3	$-\text{C} - \text{CH} - \text{Br}$	3,6
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Br}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{Br}$	1,7
$\text{CH}_3 - \text{I}$	2,2	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{I}$	3,1	$-\text{C} - \text{CH} - \text{I}$	4,2
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{I}$	1,9	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{I}$	1,8	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{I}$	1,9
$\text{CH}_3 - \text{CN}$	2,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN}$	2,3	$-\text{C} - \text{CH} - \text{CN}$	2,7
		$-\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{Ar}$	3,8		
			0,3		0,7
			2,6		3,1