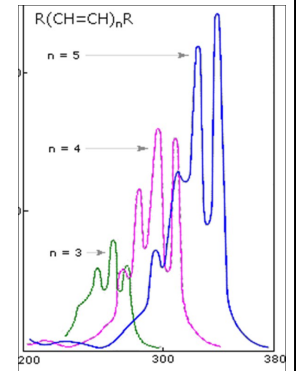


On a représenté ci-contre les spectres d'absorption de 3 composés de formule $R-(CH=CH)_n-R$

Représenter ces 3 molécules (les double liaisons sont de configuration E)

Interpréter l'évolution de l'allure du spectre lorsque la conjugaison augmente.

Ces composés sont ils colorés ?



d. Dosages spectrophotométriques

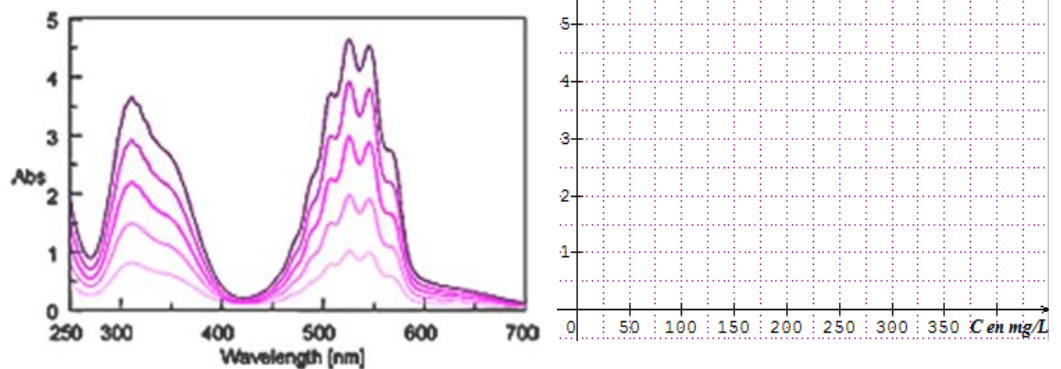
Pour une longueur d'onde donnée (appelée longueur d'onde de travail), l'absorption par une solution d'un composé coloré est proportionnelle à la concentration : $A_\lambda = k.C$ (loi de Beer-Lambert)

- La concentration peut-être exprimée en mol.L^{-1} ou en g.L^{-1} (ce sera juste la valeur de la constante qui changera)
- Pour choisir la longueur d'onde de travail, on aura une plus grande précision si on se place à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du composé. Ce n'est toutefois pas obligatoire et il est possible de se placer à une autre longueur d'onde... pratique lorsqu'il y a présence de plusieurs composés colorés en solution.
- La loi de Beer-Lambert n'est plus vérifiée pour de fortes concentrations. Si on constate qu'il n'y a pas proportionnalité entre C et A, il faut diluer l'échantillon.

Lors d'un TP, on a tracé le spectre de plusieurs solutions de permanganate de potassium de concentrations :

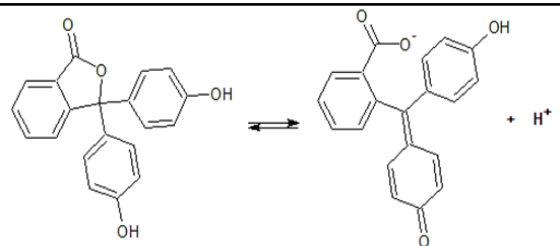
70, 120, 200, 260 et 320 mg/L

Comment peut-on déterminer la concentration d'une solution dont l'absorbance est de 3,5 ?



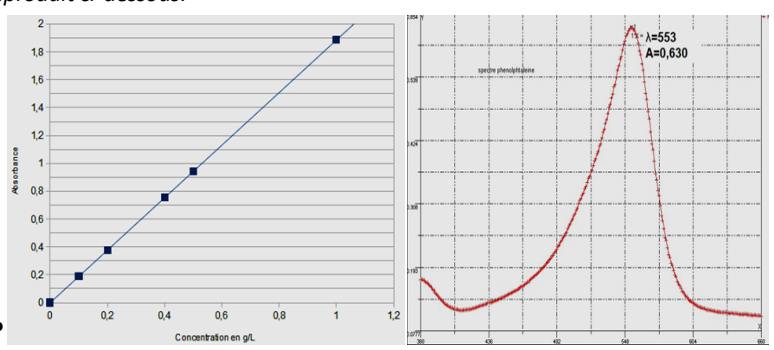
La phénolphtaléine est un indicateur coloré dont les formules topologiques de l'acide et de la base conjuguées sont données ci-contre :

Seule l'une des formes acide-base de la phénolphtaléine est colorée. Laquelle ? Justifier.



Dans un vieux manuel de travaux pratiques, on a trouvé le texte ci-dessous. Après avoir suivi le protocole, on a tracé une courbe d'étalonnage. On souhaite se servir des résultats expérimentaux afin de déterminer la concentration d'une solution de phénolphtaléine dont le spectre est reproduit ci-dessous.

A partir d'une solution mère de phénolphtaléine à 10g/L, préparer 6 solutions diluées dans une solution de tampon ammoniacal.
 Concentrations (en g/L) : 0,10 - 0,20 - 0,40 - 0,50 - 1,0.
 On vérifiera que le pH des solutions ainsi préparées est bien supérieur à 12.
 Mesurer l'absorbance de chacune de ses solutions à ... nm.
 Tracer la courbe $A=f(C)$



Quelle est la longueur d'onde figurant sous la tache d'encre ?

Quelle est la concentration molaire de la solution dont le spectre est fourni ? ($M_{\text{phénolphtaléine}} = 318,3 \text{ g.mol}^{-1}$)

Suite de l'exercice...

On dispose de la verrerie suivante : Fioles jaugées de 50 et 100 mL
Pipette jaugées de 1, 2 et 5 mL

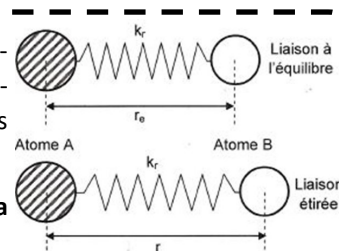
Quelle verrerie choisiriez vous pour préparer chacune des solutions décrites dans le protocole ?

2. Absorption dans l'IR (Chapitre 6)

a. Principe

Le principe d'un spectrophotomètre IR est le même que celui d'un spectrophotomètre UV-visible. La différence est que dans le domaine de longueur d'onde utilisé en spectrophotométrie IR, ce n'est plus la conjugaison qui est à l'origine des absorptions mais les vibrations des liaisons chimiques entre atomes.

Lorsque la fréquence de l'OEM correspond à la fréquence de vibration d'une liaison de la molécule, il y a résonance. L'absorption est alors maximale.



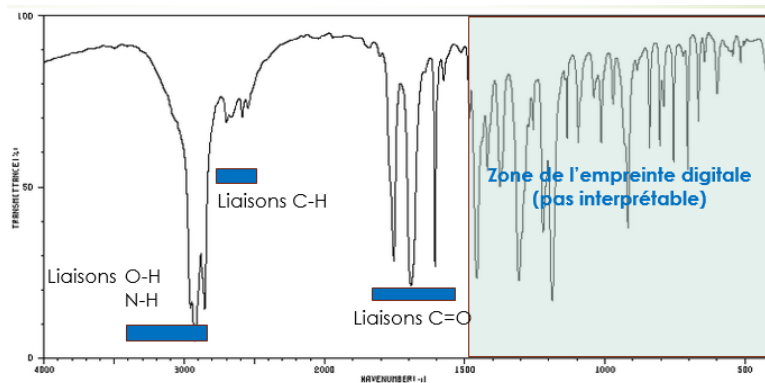
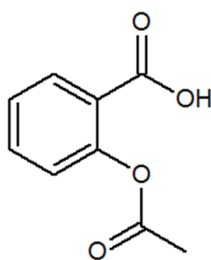
Les spectres IR sont des spectre en transmittance (l'inverse de l'absorbance) exprimés en %. Lorsque l'a transmittance est maximale (100%), les rayonnements émis ne sont pas absorbés. Une baisse brutale de la transmittance signifie qu'il y a eu absorption.

L'abscisse du spectre est exprimée en nombre d'onde σ qui s'exprime en cm^{-1} .

Le nombre d'onde se calcule à partir de la longueur d'onde :

$$\sigma (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm})$$

Attention : l'échelle des abscisse n'est pas linéaire.



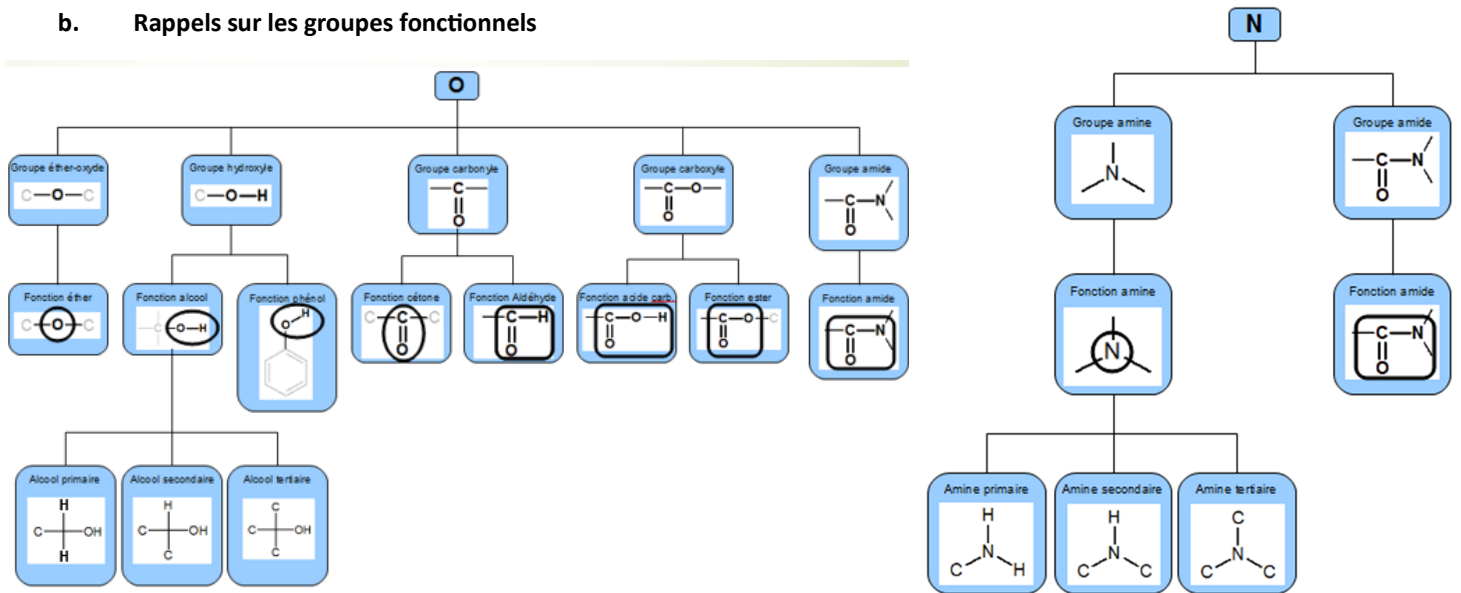
Le spectre de l'aspirine ci-dessus fait apparaître 3 zones caractéristiques des spectres IR dans la partie gauche. La partie droite n'est pas interprétable sans moyens informatiques. Elle constitue une empreinte digitale de la molécule.

L'étude des spectres IR apporte des informations sur les fonctions chimiques au sein d'une molécule. Avec un peu d'habitude, il est ainsi facile de reconnaître la présence de fonctions alcool, acide, ester, amine, amide, cétone ou aldéhyde au sein d'une molécule.

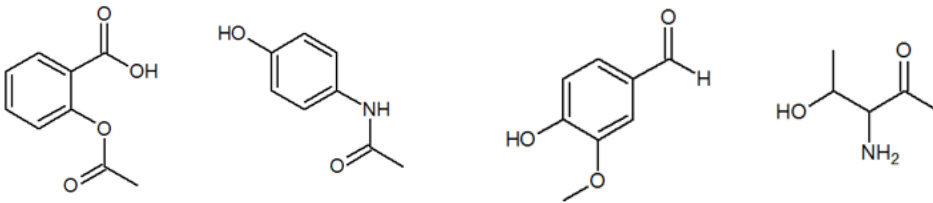
Les absorptions caractéristiques sont données dans des tables :

liaison	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
N-H amine	3100-3500	m
N-H amide	3100-3500	F
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	3000-3100	m
$\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$	2800-3000	F
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m ; large
C=O ester	1700-1740	F
C=O amide	1650-1740	
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide	1680-1710	F
N-H amine ou amide	1560-1640	F ou m

b. Rappels sur les groupes fonctionnels

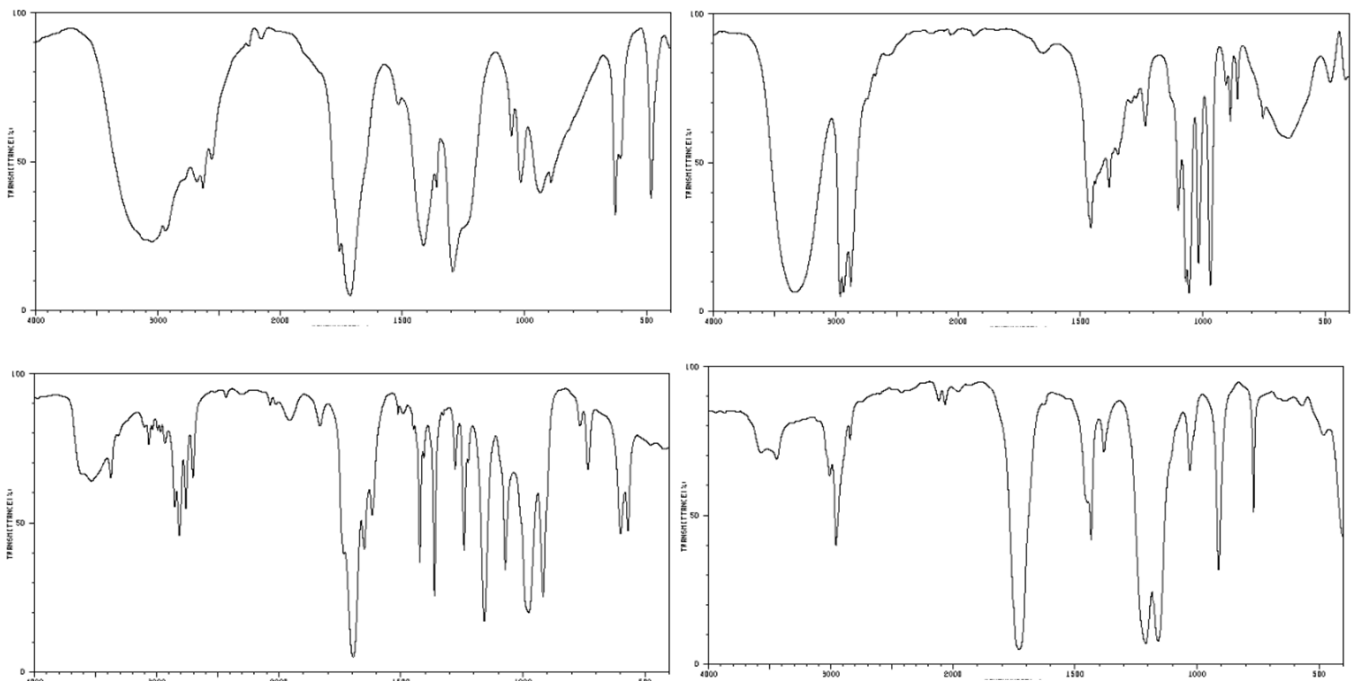
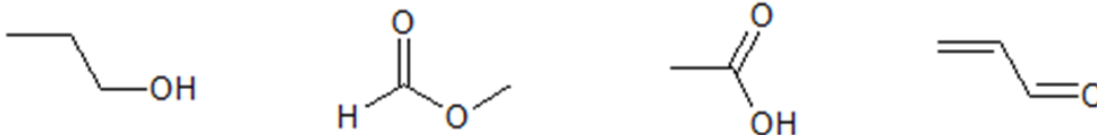


Entourer et nommer les groupes fonctionnels dans les molécules ci-dessous :



L'une de ces molécules présente des atomes de carbone asymétriques. Définir le terme « carbone asymétrique » et retrouver les atomes carbones concernés.

Attribuer à chacune des molécules suivantes son spectre. Indiquer sur les spectres les liaisons concernées par les absorptions.



c. Détermination de structure par IR

Etape 1 :

A partir de la formule brute de la molécule, calculer le nombre d'insaturations NI (nb : une insaturation correspond à une liaison multiple ou à un cycle).

$$NI = \frac{(2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)}{2}$$

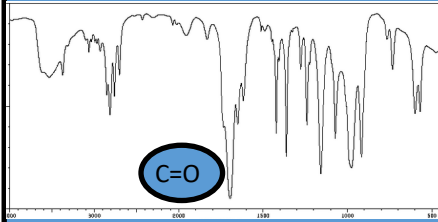
Exemple : On cherche la structure d'un composé dont la formule brute est C_3H_4O

$$NI = (2 \cdot 3 + 2 - 4 + 0 - 0) / 2 = 2$$

Il y a donc 2 doubles liaisons et/ou cycles dans la molécule ou bien une triple liaison.

Etape 2 :

On repère la présence de fonction caractéristiques sur le spectre :



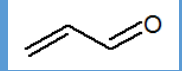
Exemple : Sur le spectre, il y a présence d'une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} caractéristique d'une liaison $C=O$.

Etape 3 :

J'assemble toutes les informations dont je dispose et je « colle » les morceaux. Je peux avoir plusieurs possibilités

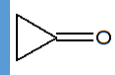
Deux doubles liaisons + $C=O$:

1 seule possibilité :



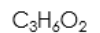
1 double liaison + 1 cycle + $C=O$:

1 seule possibilité :

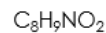


Sans information supplémentaire, il est impossible de trancher.

Calculer les nombres d'insaturation dans les molécules ci-dessous puis proposer une ou deux structures compatibles avec les fonctions présentes.



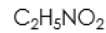
Fonction ester
(2 solutions)



Fonction amide
Fonction phénol



Fonction alcyne
(2 solutions)



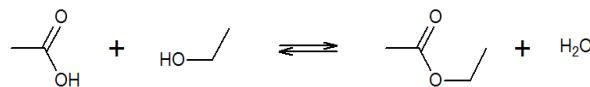
Fonction acide
Fonction amine primaire

d. Suivi de réaction

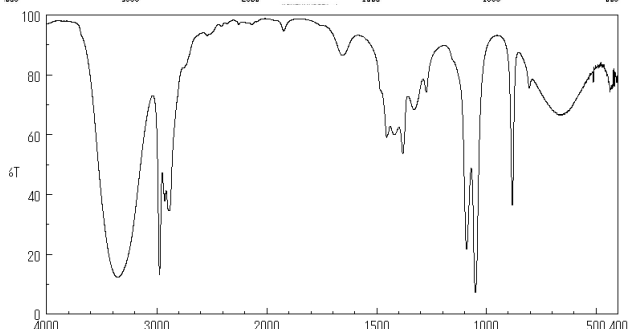
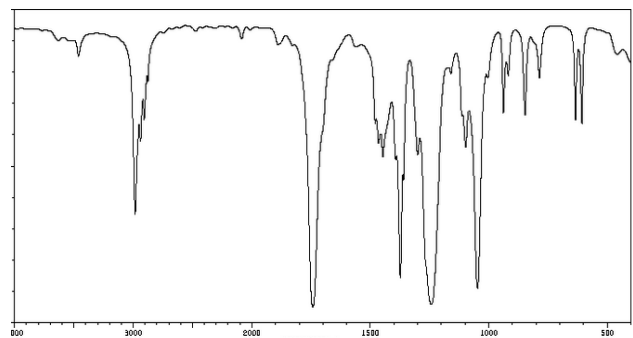
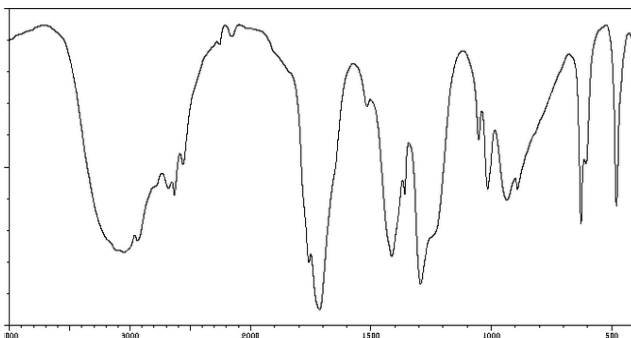
L'intérêt principal de la spectroscopie IR réside dans le faible coût de l'appareil (- de 3000 euros), la simplicité de préparation de l'échantillon (l'appareil accepte les solides, les liquides ou les gaz) et la rapidité de l'analyse.

Aujourd'hui, on s'en sert essentiellement pour vérifier, à l'issue d'une réaction, que le produit désiré a bien été obtenu.

On réalise la synthèse de l'éthanoate d'éthyle par estérification de l'acide éthanoïque et d'éthanol. L'équation-bilan de la réaction et les spectre de l'éthanol, de l'acide éthanoïque et du produit de réaction (après séchage) sont donnés ci-dessous.



Attribuer son spectre à chaque composé et expliquer si la réaction est terminée.



2. Spectroscopie de RMN (chapitre 7)

a. Principe

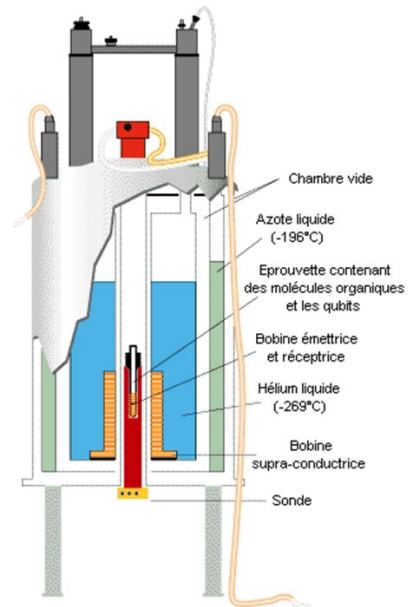
La spectroscopie de RMN est l'outil principal du chimiste organicien pour déterminer la structure de nouvelles molécules. Le terme RMN (**R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire) en anglais NMR reprend les caractéristiques principales de cette technique d'analyse.

Nuclear : La spectroscopie nucléaire s'intéresse aux noyaux atomiques et plus particulièrement au noyau de l'atome d'hydrogène.

Magnetic: On place l'échantillon à étudier dans un champ magnétique très intense (tellement intense en fait que seuls des aimants supraconducteurs refroidis à l'azote liquide permettent de les atteindre).

Résonance: L'échantillon est bombardé par un champ radiofréquence d'excitation. Après excitation, on observe les variations de champs magnétique durant le retour à l'équilibre de l'échantillon.

Tout se passe comme si on tapait dans une guitare et que l'on enregistrât le bruit des cordes. En analysant le signal, on pourrait distinguer le son joué par chaque corde.



b. Présentation d'un spectre

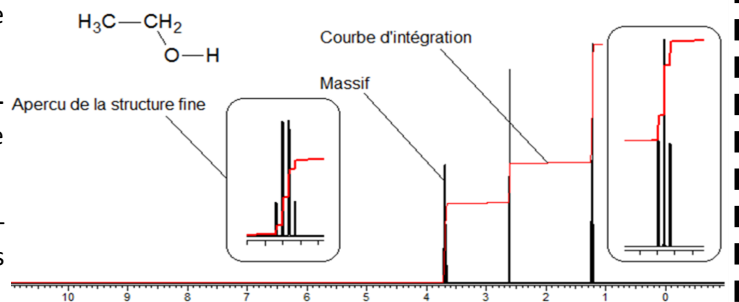
Un spectre RMN se présente sous la forme d'un ensemble de massifs constitués de pic plus ou moins fins.

Abscisse : La grandeur portée en abscisse est le **déplacement chimique (sans unité)**, l'axe est gradué de la droite vers la gauche.

Massifs : Chaque massif correspond à un groupe de proton (= atomes d'hydrogène) équivalents c'est-à-dire qu'ils sont dans le même environnement chimique.

Courbe d'intégration : Elle se présente sous forme de marches d'escalier. La hauteur de marche est proportionnelle au nombre de protons auxquels se rapporte un massif.

Structure fine : Le nombre de pics dans un massif renseigne sur le nombre d'atomes d'hydrogène voisins des atomes d'hydrogène décrits par le massif. Plus il y a de pics, plus il y a de voisins.



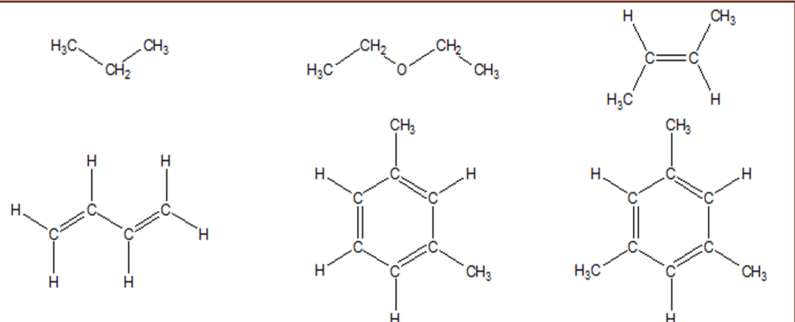
c. Protons équivalents

Des protons sont dits équivalents s'ils sont dans le même environnement chimique. Cela peut se produire pour :

- Des atomes d'hydrogènes liés à un même atome (souvent un atome de carbone)
- Des atomes d'hydrogène liés à des atomes différents mais dont les environnements (atomes voisins) sont identiques du fait de symétries dans la molécule.

Des protons équivalents appartiennent à un même massif sur le spectre RMN.

Dans les molécules ci-contre, entourer d'une même couleur les groupes de protons équivalents.



d. Interprétation de la structure hyperfine

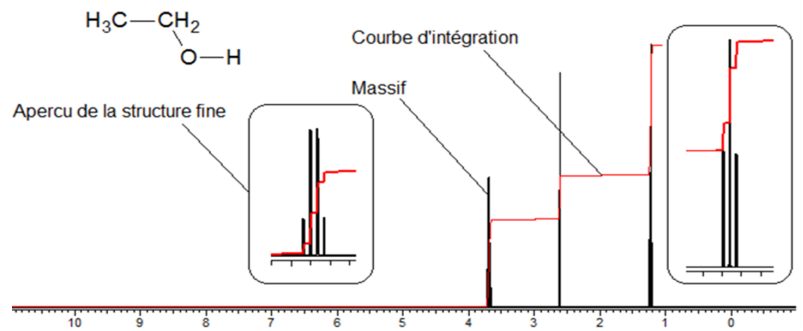
Au sein d'un massif, le nombre de pics renseigne sur le nombre d'atomes d'hydrogène situés sur des atomes voisins. Lorsqu'un massif est constitué de plus d'un pic, on dit qu'il y a couplage entre les atomes d'hydrogène. Pour qu'il y ait couplage, plusieurs conditions doivent être réunies :

- Les atomes d'hydrogène liés à des atomes autres que le carbone ne donne pas lieu à des couplages.
- Les groupes de protons équivalents doivent être portés par des atomes de carbone liés l'un à l'autre.

Le nombre de pics dans un massif correspond au nombre de voisin + 1.

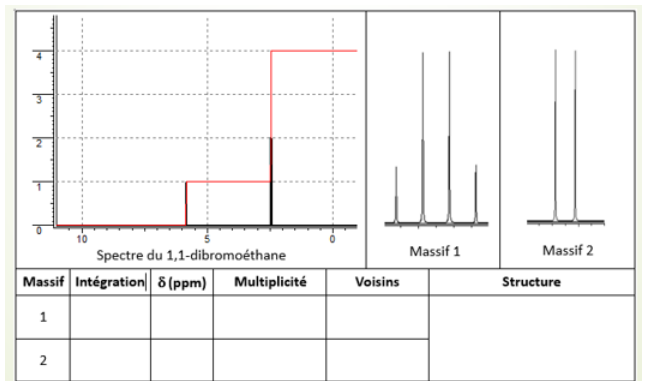
Nombre de	Nombre de pic	Nom de la struc-
0	1	Singulet
1	2	Doublet
2	3	Triplet
3	4	Quadruplet
4	5	Quintuplet

Interpréter la structure fine du spectre de l'éthanol en reliant la structure de la molécule au nombre de pics dans chaque massif.



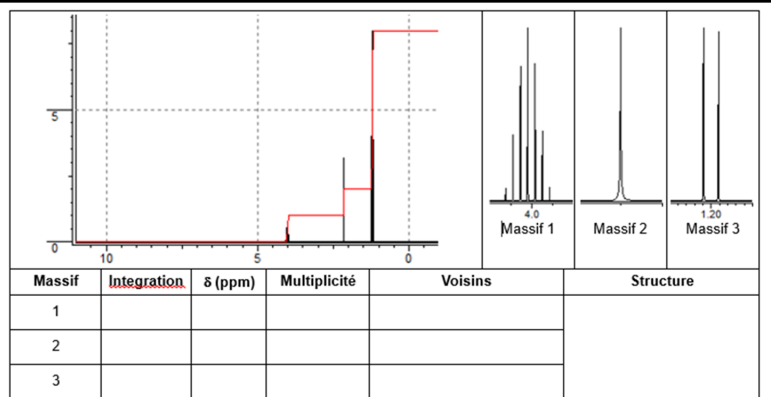
La molécule décrite par le spectre ci-contre a pour formule brute $C_2H_4Br_2$.

Remplir le tableau d'interprétation du spectre et proposer une structure pour la molécule.



Procéder comme précédemment.

Formule brute : $C_4H_{10}O$

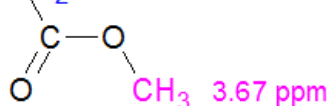


Exercice 7 p 143

Le spectre RMN du propanoate d'éthyle est constitué de 3 massifs dont les déplacements chimiques sont respectivement de 3.67, 2.32 et 1.15 ppm.

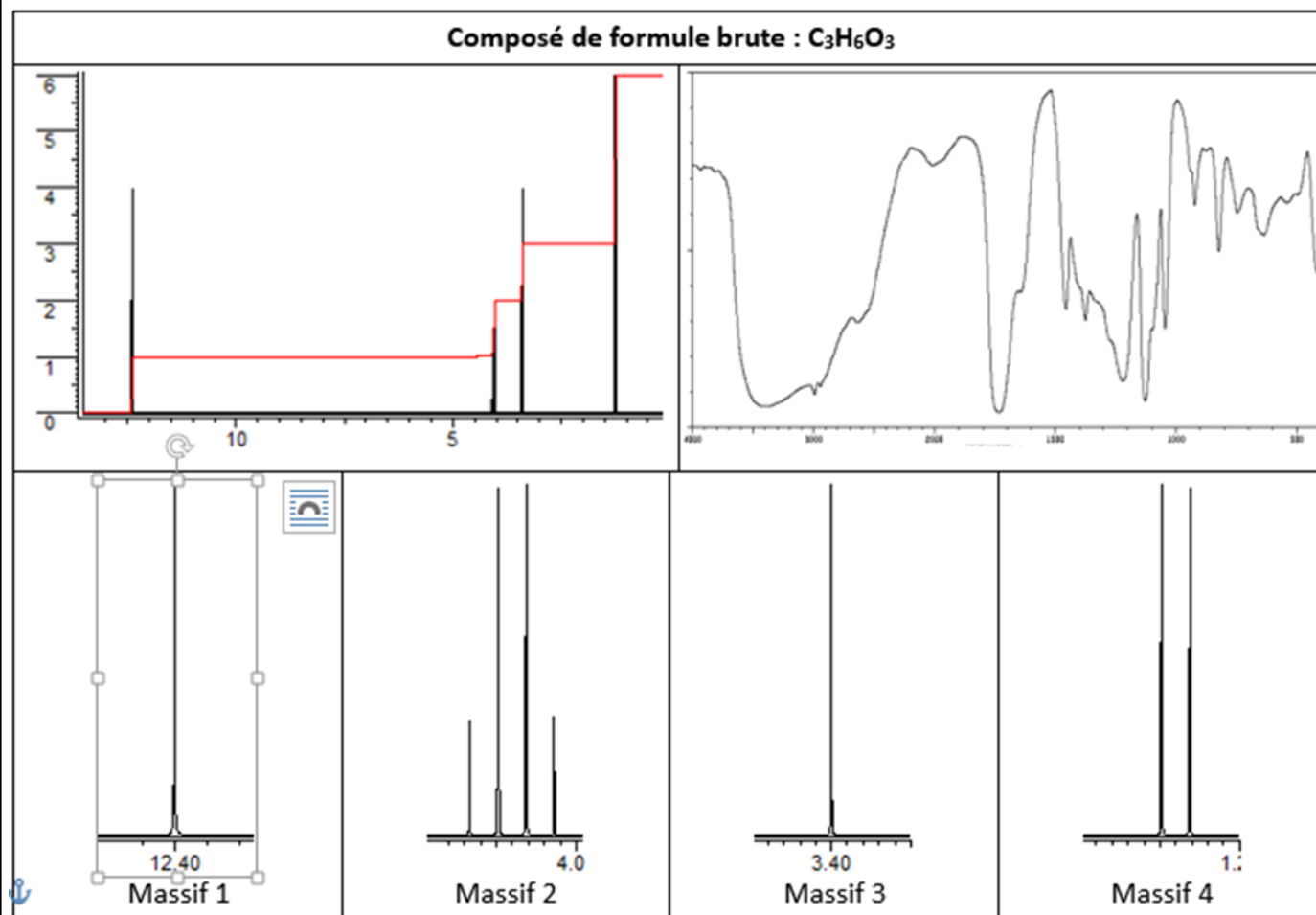
1.15 ppm

H_3C-CH_2 2.32 ppm



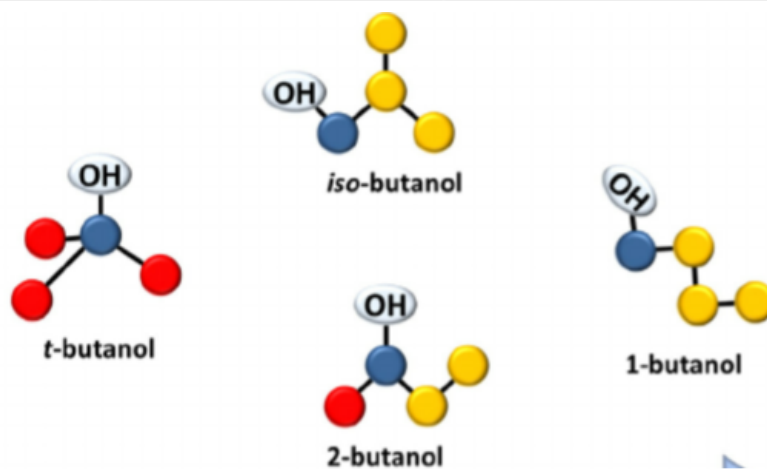
1. Prévoir la multiplicité de chaque massif
2. Proposer une représentation du spectre RMN de cette molécule
3. Donner les valeurs des intégrations pour chaque massif

Interpréter les données spectrales suivantes :



Lors d'un inventaire de produits chimiques, un technicien découvre 4 bidons de forme et de couleurs différentes mais comportant tous l'indication « alcool : $C_4H_{10}O$ ».

Il décide alors d'enregistrer un spectre RMN du contenu de chaque bidon et de comparer les spectres avec les formules des différents alcools envisageables.



Présenter une démarche d'analyse des spectres RMN visant à attribuer son spectre à chacun des

