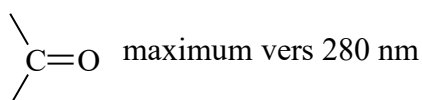
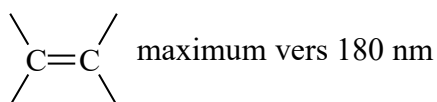


Activité S2PC.1 : Analyses spectroscopiques UV/visible et IR

Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible : spectres électroniques

Les niveaux d'énergie électronique sont très distants les uns des autres, de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des transitions de niveaux d'énergie ΔE importantes (de l'ordre de 400 kJ.mol^{-1}) et que seul un rayonnement de grande fréquence, ou de faible longueur d'onde, peut provoquer. Pratiquement, les « spectres électroniques », correspondant à des sauts d'électrons d'un niveau à un autre, s'observent dans le visible et l'ultraviolet (UV). Les molécules saturées, ne comportant que des électrons de liaison simple (notée σ) n'absorbent que dans l'UV lointain, en dessous de 150 nm, région dans laquelle les mesures sont difficiles. Dans l'ultraviolet proche et moyen (200 – 400 nm), on observe principalement une absorption associée à la présence de liaison double ou triple (notée π) et de doublets libres (noté n) sur des hétéroatomes comme O ou N.

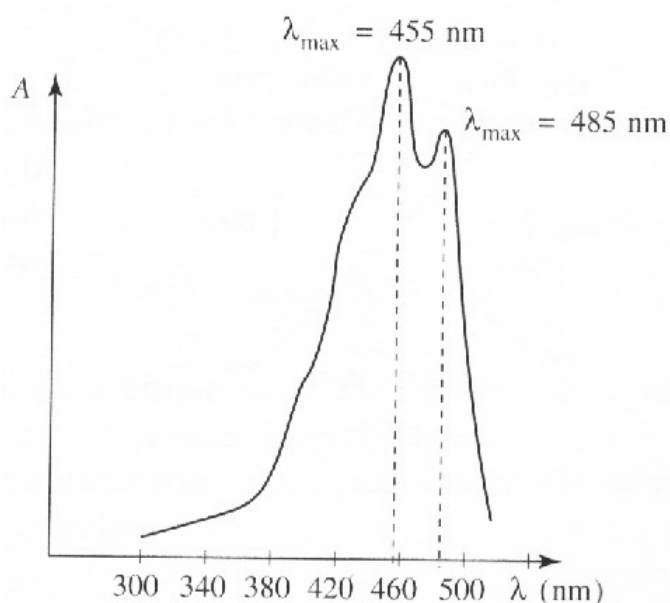
Exemples :



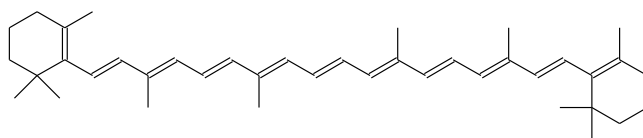
On obtient des spectres avec des bandes d'absorption continues à cause de l'existence des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels.

Par contre, les spectres électroniques sont fortement modifiés par des particularités de structure, comme **la conjugaison des liaisons multiples (π - σ - π)**.

Elle a un double effet : déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et augmentation de son intensité.



Spectre UV- visible du β -carotène (ci-dessous)



L'examen du spectre ultraviolet d'un composé contenant deux ou plusieurs doubles liaisons permet donc de mettre clairement en évidence leur conjugaison éventuelle, leur signal est d'autant plus intense et proche du visible qu'ils ont un système conjugué étendu. Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée (en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en orangé si elle a lieu dans le bleu, en rouge si elle a lieu dans le vert). C'est le cas des molécules contenant **un grand nombre de doubles liaisons conjuguées (π - σ - π)**, comme le β -carotène qui est rouge-orangé.

Effet hyperchrome = augmentation du coefficient d'absorption molaire.

Effet bathochrome = augmentation de la longueur d'onde d'absorption (double liaison conjuguée) ;

Effet hypsochrome = diminution de la longueur d'onde d'absorption.

Spectroscopie d'absorption infrarouge : spectre de vibration

Le rayonnement infrarouge (IR), de plus grande longueur d'onde (et de plus faible fréquence) que l'ultraviolet, ne peut « fournir » que des quanta de plus faible énergie et ne peut pas provoquer des modifications dans l'état énergétique des électrons.

Il peut, par contre, exciter des mouvements de vibration ou de rotation ; il y correspond en effet des niveaux quantifiés beaucoup plus rapprochés et, en conséquence, des énergies de transition ΔE plus faibles (de l'ordre de 4 à 40 kJ.mol⁻¹). À chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation, suivant une fréquence qui lui est propre, correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde déterminée.

Dans la région usuelle de l'infrarouge, entre 2 et 15 μm (microns), on observe principalement des bandes en rapport avec deux sortes de vibrations :

- Vibrations d'élongation (ou « de valence ») : oscillations de deux atomes liés, dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance. Elle correspond au modèle de l'oscillateur harmonique pour une molécule AB tel que : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m(A)} + \frac{1}{m(B)}$
- Vibrations de déformation : oscillations de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons.

À chacun de ces deux modes de vibrations sont associées des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers.

On trace alors les graphes $T = f(\sigma)$ avec $T =$ transmittance et $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} =$ nombre d'onde (wavenumber en anglais) dans un domaine compris entre 600 et 4000 cm^{-1} .

On obtient des bandes étroites qui correspondent :

- à des transitions de déformation angulaire (bending) 600 et 1300 cm^{-1} ;
- à des transitions vibrationnelles d'élongation (stretching) 1300 et 4000 cm^{-1} .

Le nombre d'onde des signaux augmente avec la force des liaisons (modélisée par $k =$ cste de raideur), cela peut souvent se justifier par la polarité d'une autre liaison avec un substituant.

$\sigma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	1805	1760	1750	1730	1715
Composé	chlorure d'éthanoyle	acide éthanoïque	éthanoate de méthyle	éthanal	propanone
(RC=O)-X	-Cl	-OH	-OCH ₃	-H	-CH ₃

La nature des liaisons simples ou multiples modifie leur nombre d'onde.

Liaison	triple	double	simple
σ_{CC} (cm^{-1})	2260	1650	1500-600
σ_{CO} (cm^{-1})		1810-1700	1300-1000

La mésomérie affaiblit les liaisons multiples donc leur nombre d'onde.

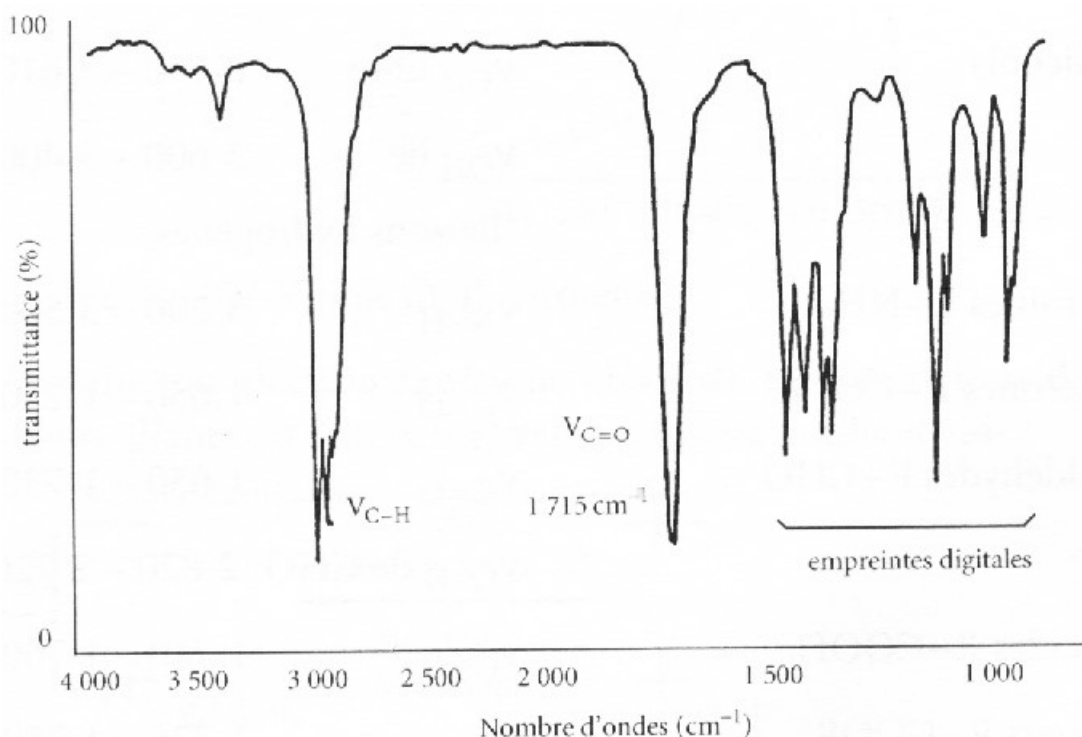
$\sigma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	1715	1685
Composé	cyclohexanone	cyclohex-2-ène

Le tableau ci-dessous donne, à titre d'exemple, les positions de quelques-unes de ces bandes.

liaison	fonction	σ (cm ⁻¹)	Intensité
C – C	alcanes	600 – 1400	
C = C	alcènes	1625 – 1685	moyenne
C ≡ C	alcynes	2100 – 2290	faible
C = C	arènes	1500 – 1600	moyenne
C – O	alcools, acides, esters	1000 – 1300	
C = O	carbonyles, acides, esters	1650 – 1750	forte
C = O	anhydrides, chlorures d'acyle	1760 – 1820	forte
C – H	alcanes	2900 – 3000	forte
= C – H	alcènes	3000 – 3100	moyenne
≡ C – H	alcynes	3300	moyenne
O = C – H	aldéhydes	2720 – 2820	faible mais pointue
O – H	alcools (libre)	3600	moyenne et fine
O – H	alcools (avec « liaison H »)	3300	bande très large
O – H	acides	2500 – 3000 (large)	bande très large
C ≡ N	nitriles	2210 – 2260	moyenne à forte
N – H	amines	3200 – 3500	moyenne
C – F	fluoro	1000 – 1400	moyenne à forte
C – Cl	chloro	700 – 800	forte
C – Br	bromo	600 – 750	forte
C – I	iodo	500 – 600	forte

Tous les atomes d'une molécule sont susceptibles de participer à des mouvements de vibration, de sorte que les spectres dans l'infrarouge sont compliqués et présentent de nombreuses bandes d'absorption, en particulier la zone en dessous de 1500 cm⁻¹ que l'on n'utilise rarement.

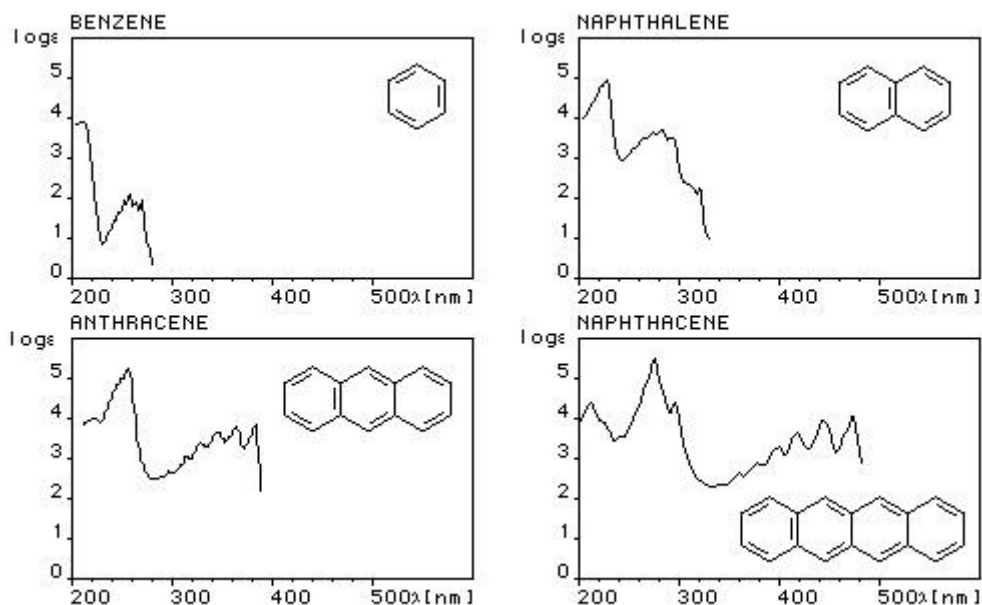
On se contente de repérer les signaux caractéristiques des liaisons C–H, O–H, N–H, C=O, C=C, C≡C, C≡N (en gras dans le tableau précédent) qui sont au-dessus de 1500 cm⁻¹.



Spectre IR de la propanone

activité S2PC1.1 Spectroscopie UV et conjugaison

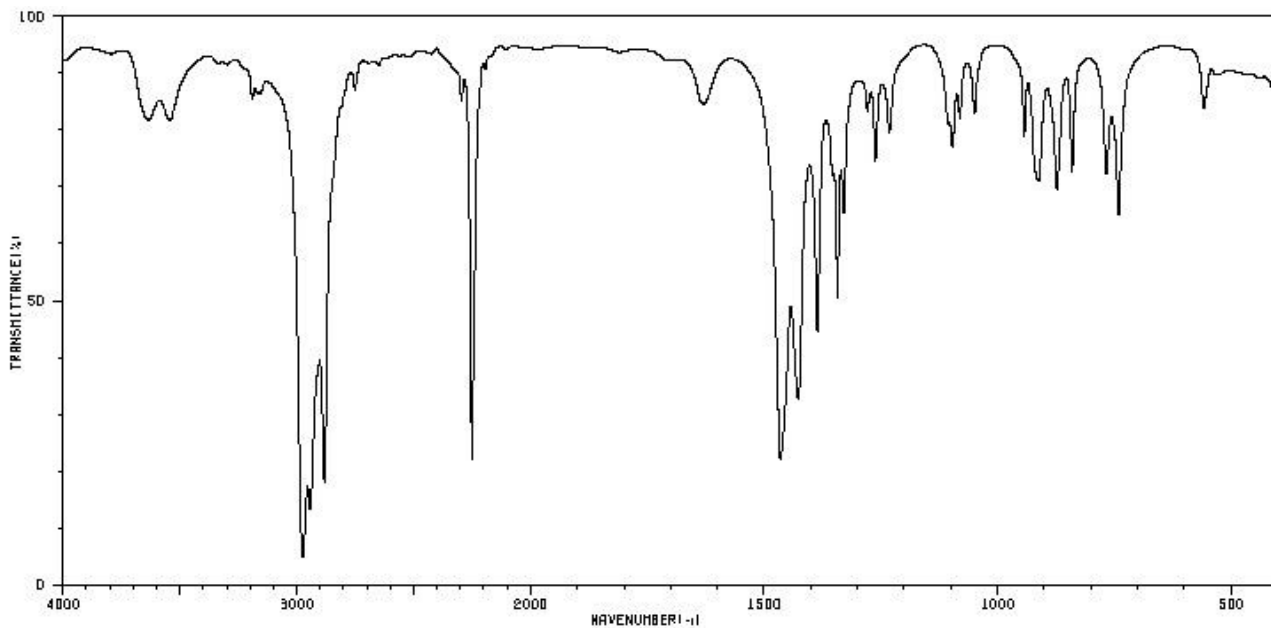
1°) Justifier l'évolution des spectres d'absorption de ces différents hydrocarbures aromatiques.



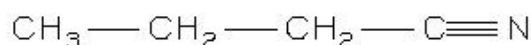
2°) Lequel de ces composés est coloré ? Quelle couleur devrait-on observer ?

activité S2PC1.2 Spectroscopie IR et fonctions chimiques (spectres + table des signaux IR)

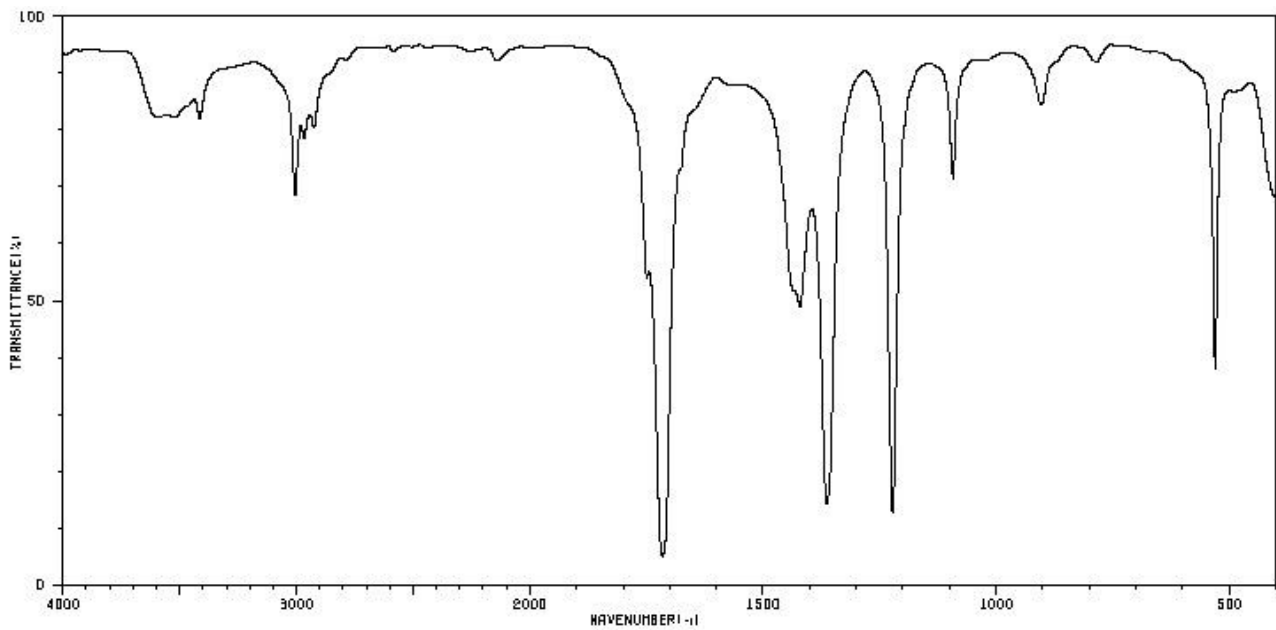
1°) Pour le butanenitrile, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (tableau : σ en cm^{-1} | T en %).



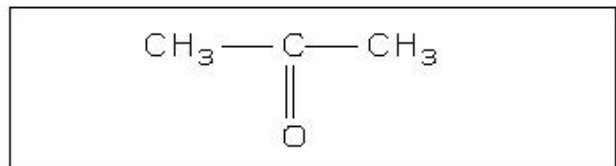
3634	79	2882	17	1386	42	1096	74	767	70
3543	79	2751	84	1343	49	1081	79	741	62
3191	81	2295	81	1330	82	1049	78	559	61
3176	84	2260	21	1279	79	943	77		
3161	84	1629	81	1262	72	913	68		
2974	4	1465	21	1232	77	873	66		
2943	12	1427	31	1106	77	840	70		



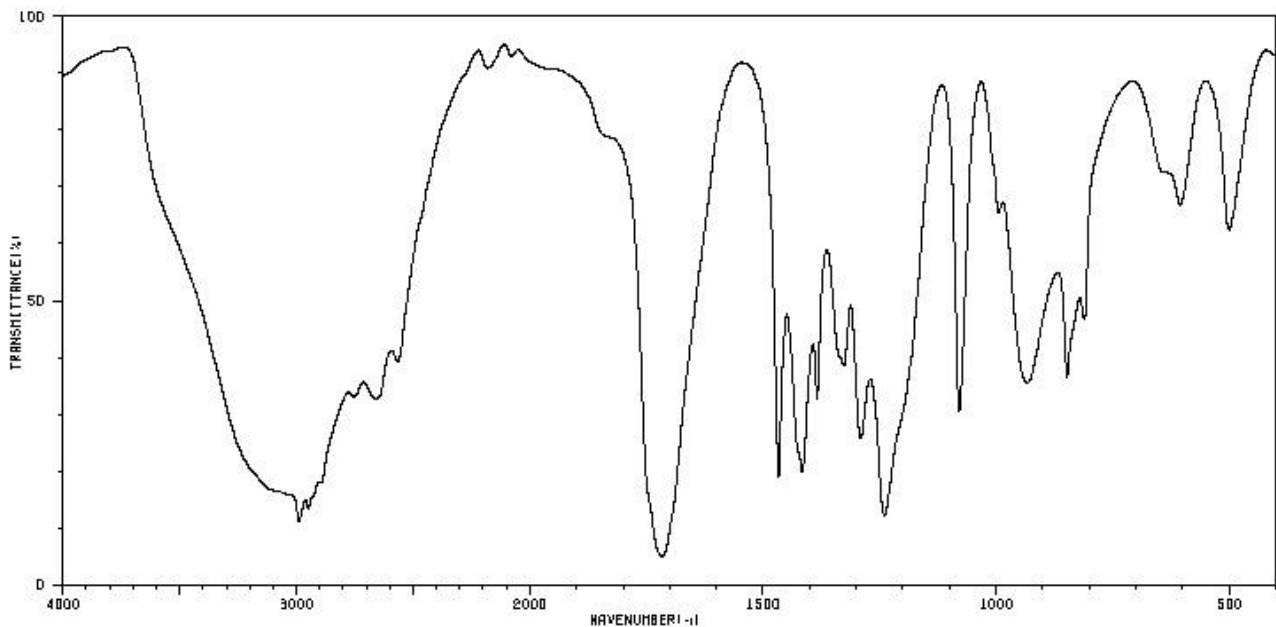
2°) Pour la propanone, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



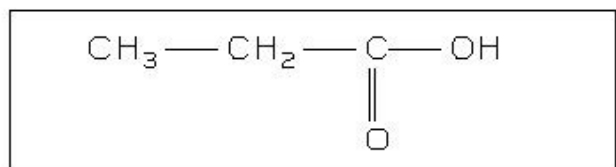
3414	79	1421	47
3005	66	1363	13
2966	74	1223	12
2926	77	1093	68
1749	52	903	81
1715	4	531	36
1434	49		



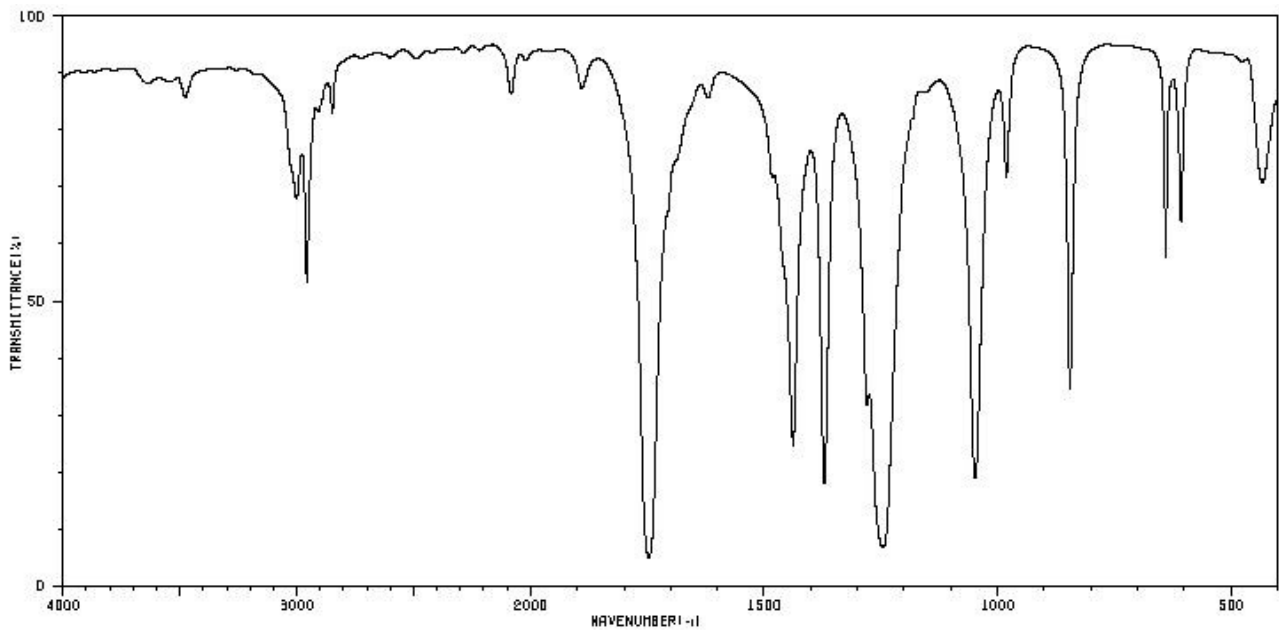
3°) Pour l'acide propanoïque, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



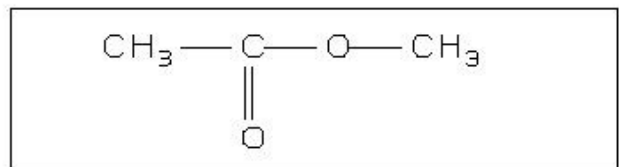
2986	10	1384	32	848	36
2948	12	1327	37	811	44
2860	31	1291	25	814	86
2666	38	1240	12	606	64
1716	4	1080	29	501	60
1467	16	995	62		
1416	19	933	34		



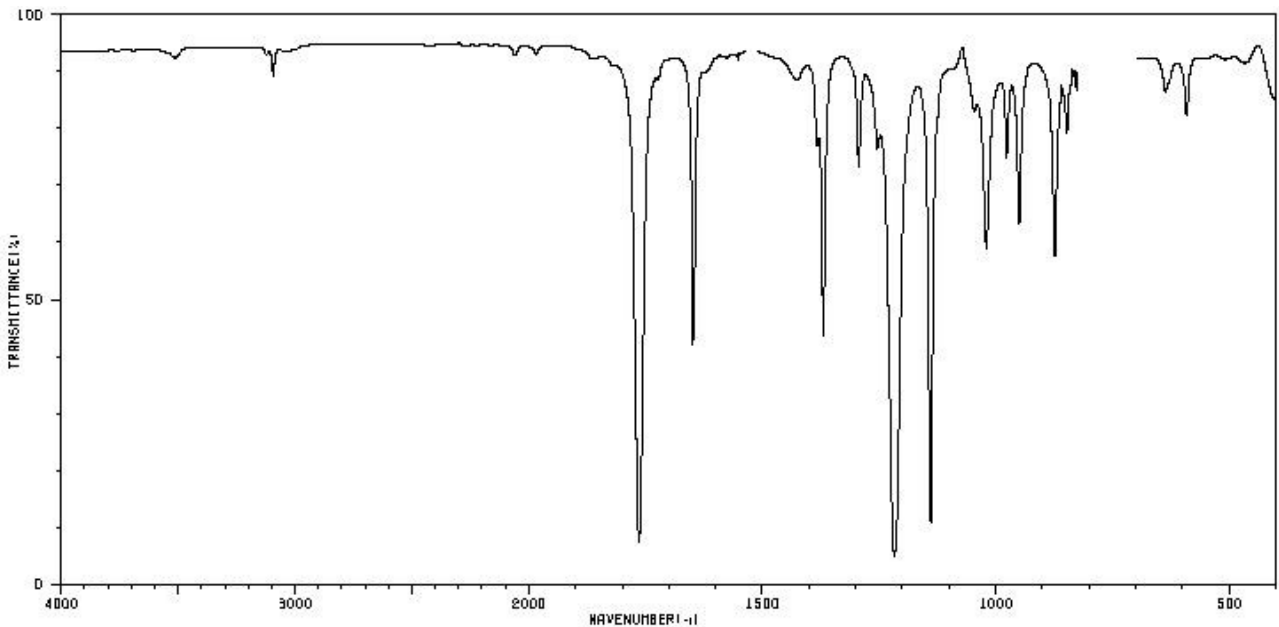
4°) Pour l'éthanoate de méthyle, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



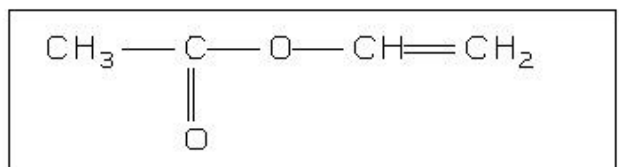
3476	81	1620	81	846	33
3002	86	1438	23	840	55
2957	50	1371	17	808	80
2848	79	1280	30	433	68
2082	84	1246	6		
1890	84	1046	18		
1746	4	981	68		



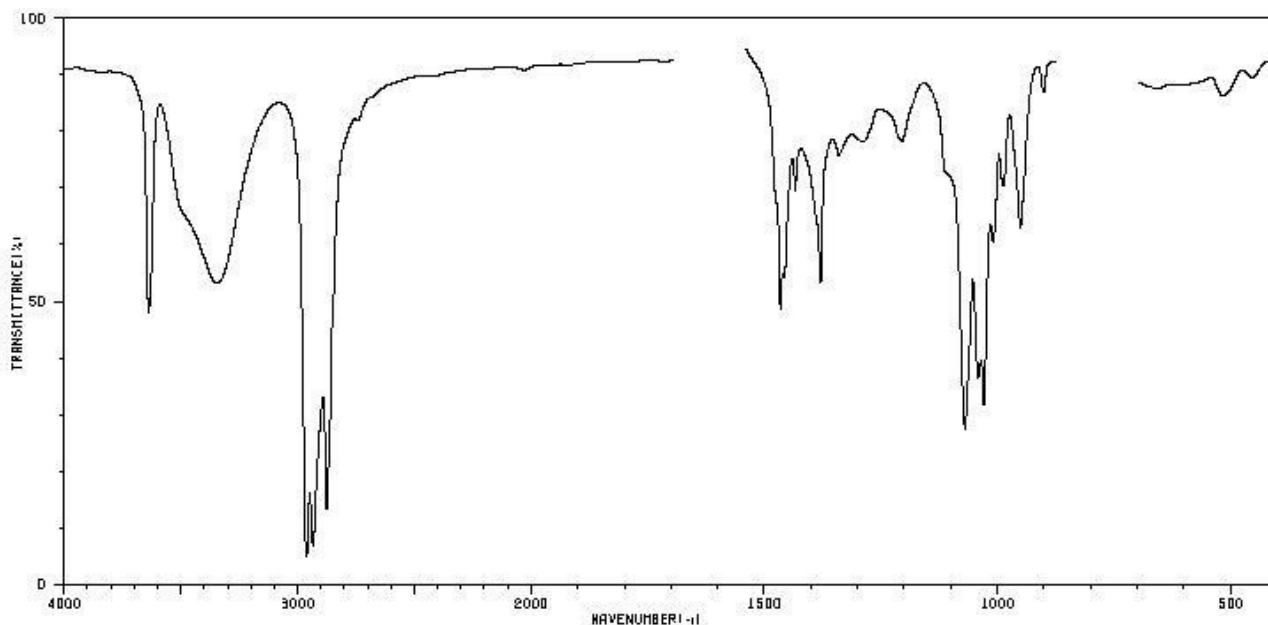
5°) Pour l'éthanoate de vinyle, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



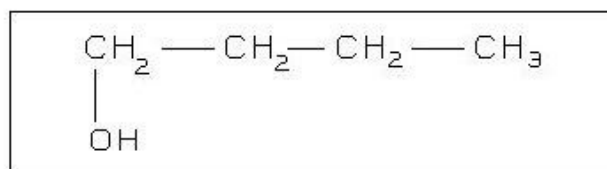
3093	86	1613	96	1140	10	827	84
1764	7	1426	84	1046	79	637	84
1649	41	1383	74	1020	57	592	78
1539	95	1369	42	977	72		
1528	95	1294	70	950	60		
1523	95	1254	74	874	55		
1518	95	1218	4	848	77		



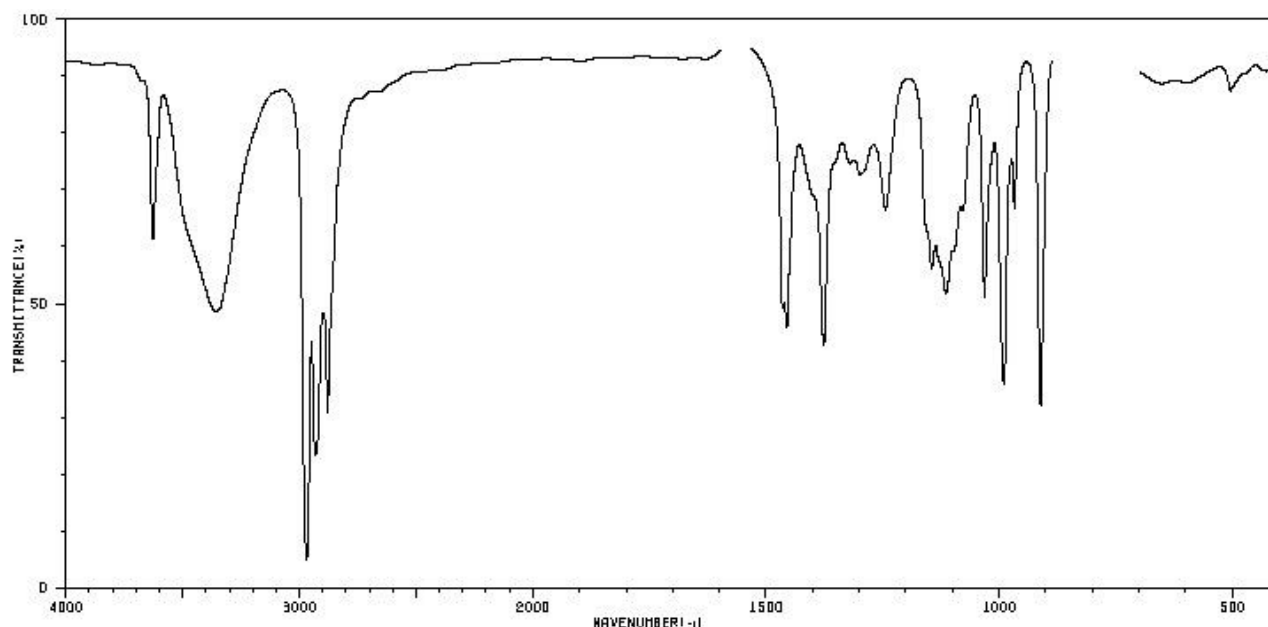
6°) Pour le butan-1-ol, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



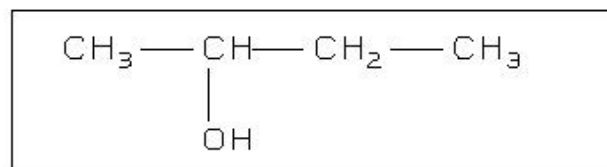
3636	46	1434	66	1029	30	516	84
3344	52	1380	52	1009	58	454	86
2961	4	1340	72	987	88		
2934	6	1288	74	951	60		
2875	12	1206	74	907	86		
1466	47	1070	26	901	84		
1457	62	1041	36	896	86		



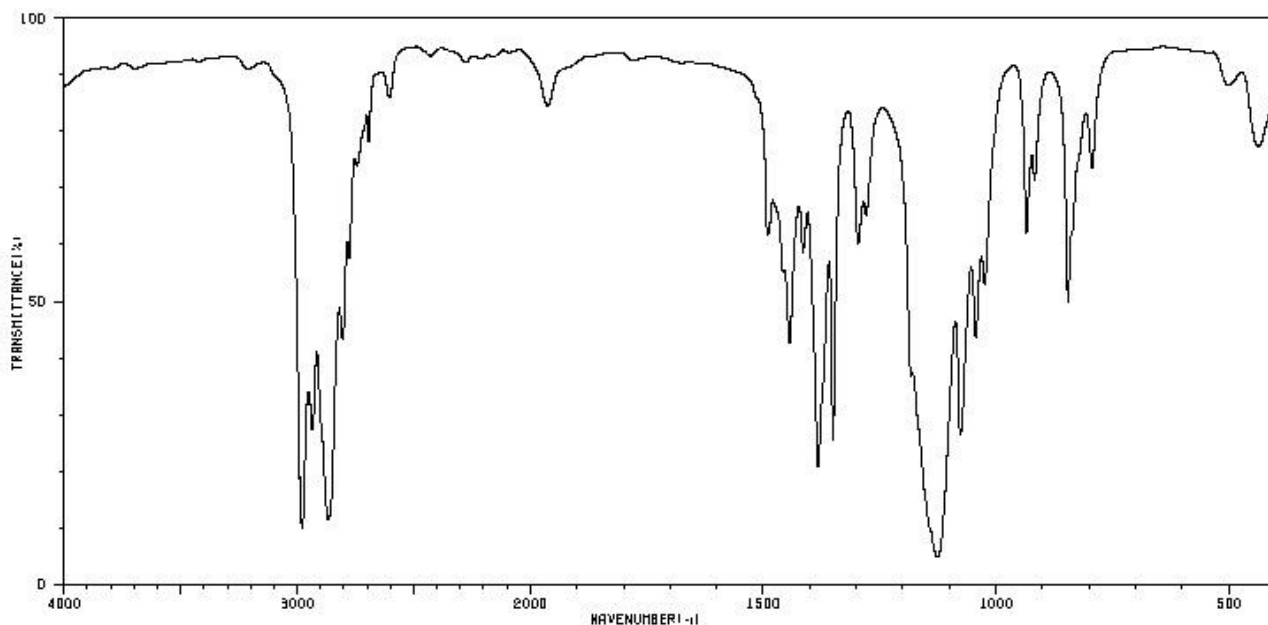
7°) Pour le butan-2-ol, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



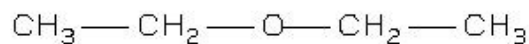
3627	56	1376	41	967	64
3355	47	1300	70	911	31
2969	4	1244	64	505	84
2930	22	1146	69	500	84
2879	30	1114	50		
1466	47	1032	49		
1456	44	990	36		



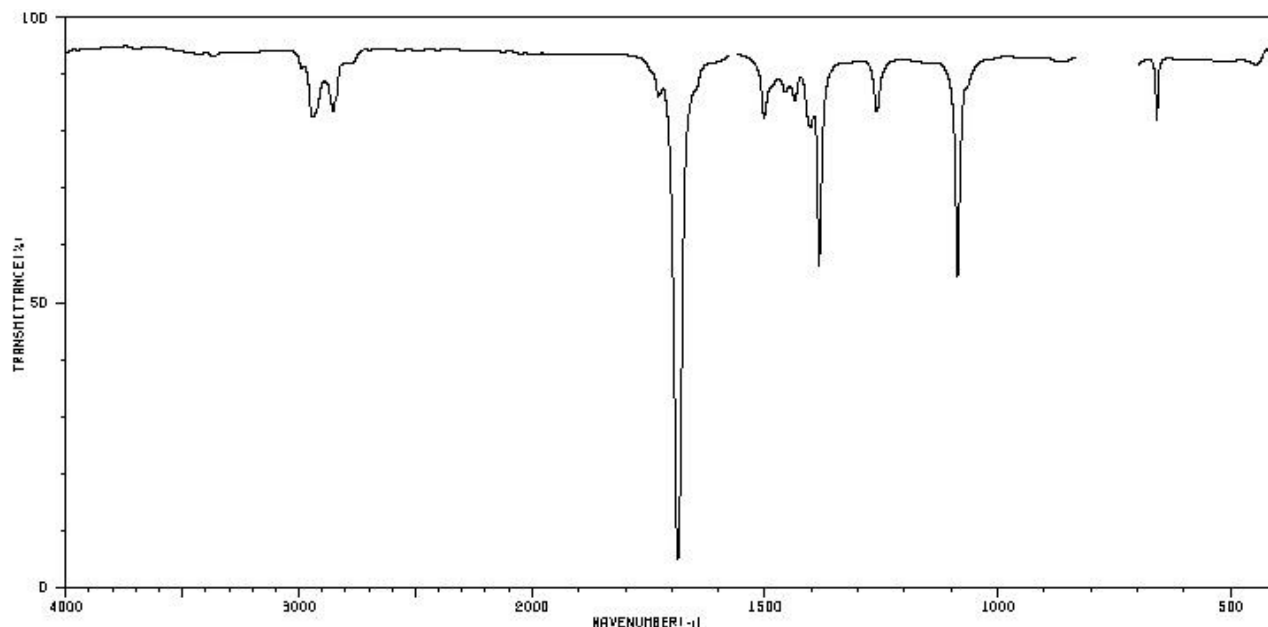
8°) Pour l'éthoxyéthane, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



2989	17	2693	74	1383	20	1024	60
2979	9	2604	81	1351	24	935	58
2935	26	1962	81	1297	58	917	68
2868	10	1490	68	1279	62	846	47
2804	41	1457	53	1126	4	794	70
2777	55	1444	41	1077	25	501	84
2743	70	1416	67	1043	42	438	74



9°) Pour le N,N-diméthylformamide (DMF), quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



2940	79	1664	96	1260	79
2852	79	1559	95	1086	52
2842	81	1502	79	859	79
1729	84	1448	84		
1687	4	1435	81		
1574	95	1403	77		
1669	95	1384	63		

