

Chapitre III: Les spectres UV-visible et infrarouge

I/ Les molécules organiques

1/ Présentation

- Une molécule organique comporte 2 parties: son squelette carboné et ses groupes caractéristiques.
- Les molécules qui possèdent le même groupe caractéristique partagent les mêmes propriétés chimiques qui définissent une fonction chimique. exemples: alcool, aldéhyde, acide carboxylique...

2/ La nomenclature

a/ Les différents types de chaînes carbonées

- chaîne linéaire : chaque atome de carbone est relié à 1 ou 2 autres atomes de carbone
- chaîne cyclique : la chaîne carbonée se referme sur elle-même
- chaîne ramifiée : au moins 1 atome de carbone est relié à 3 autres atomes

b/ Méthodologie pour la nomenclature : simulateur « TS nomenclature alcane 1 »

- voir la fiche-méthode 11 pages 574/575: « nommer les molécules organiques »
- 4 simulateurs : TS nomenclature alcane animation, TS nomenclature alcane 2, TS nomenclature alcool animation, TS nomenclature fonction chimique entraînement

c/ La nomenclature des espèces à plusieurs groupes caractéristiques

- Pour nommer une espèce polyfonctionnelle, on détermine d'abord ses groupes caractéristiques et on détermine leur ordre de priorité selon une priorité définie.
- On identifie la chaîne carbonée linéaire la plus longue et contenant le **groupe caractéristique prioritaire**.
- Le nom de la molécule s'obtient en retirant le -e final de l'alcane ou de l'alcène correspondant à cette **chaîne carbonée linéaire** par le suffixe caractéristique **du groupe prioritaire**.
- Les éventuels **groupes alkyles** portés par la chaîne carbonée linéaire sont nommés comme pour les alcanes.
- Les **autres groupes caractéristiques** sont désignés par des préfixes tels que hydroxy pour le groupe -OH, oxo pour le groupe =O ou amino pour le groupe -NH₂.

Préfixes + Chaîne carbonée linéaire + Suffixe du groupe prioritaire

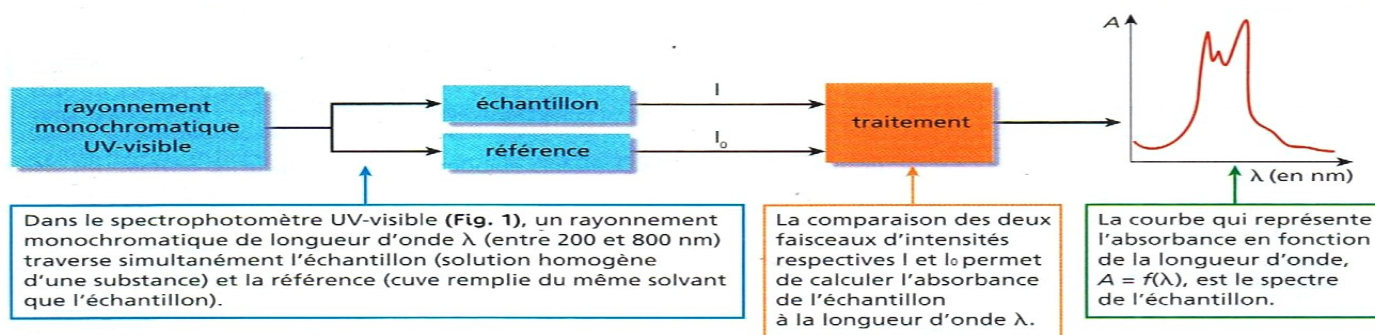


Priorité croissante	
↑	Acides carboxyliques
	Esters
	Amides
	Aldéhydes
	Cétones
	Alcools
	Amines

DOC 4. Extrait des règles de priorité des groupes caractéristiques.

II/ La spectroscopie UV-visible

1/ Principe



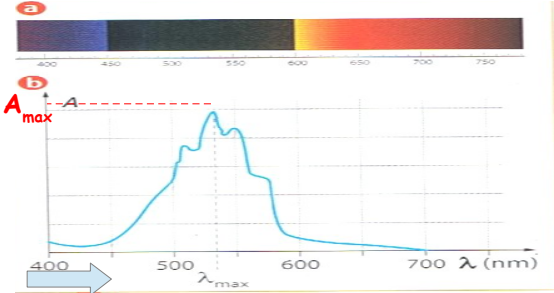
2/ Simulateur : « TS spectroscopie visible principe »

- ♦ La grandeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance.
- ♦ Pour chaque solution, il existe une longueur d'onde caractéristique notée $\lambda_{\max}$ pour laquelle la solution présente un maximum d'absorbance.
- ♦ L'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution.

2/ L'absorbance A : simulateur « TS spectroscopie visible absorbance »

→ Formule utilisée par le spectrophotomètre:

$$A = -\log I/I_0$$



La courbe $A = f(\lambda)$ est appelée « spectre d'absorption » : il est différent pour chaque espèce en solution.

Objectifs :

- identifier l'espèce d'après son spectre d'absorption
- déterminer sa concentration par proportionnalité

Fig. 4 a) Spectre de la lumière blanche après traversée d'une solution de permanganate de potassium. b) Spectre d'absorption de cette solution.

→ Relation utilisée par le chimiste : loi de Beer-Lambert

$$A_{\max} = \epsilon_{\max} \times l \times c$$

avec : l (en cm) : largeur de la cuve

c (en mol.L^{-1}) : concentration de l'espèce en solution

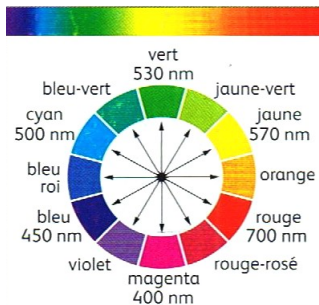
$\epsilon_{\max}$ (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) : coefficient d'absorption molaire

Sur un spectre UV-visible, on relève les valeurs de(s) longueur(s) d'onde au(x) pics d'absorption et on calcule les coefficients d'absorption molaire correspondants.

Le couple $(\lambda_{\max}; \epsilon_{\max})$ caractérise une espèce chimique absorbante dissoute en solution.

Rappel: un « chromophore » est un groupe d'atomes responsable d'une absorption caractéristique. Sa longueur d'onde $\lambda_{\max}$ est donnée dans les « tables de chimie » donc le spectre permet de déduire le groupe chromophore

3/ La relation entre le spectre d'absorption et la couleur



→ les molécules organiques possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées sont visibles car elles absorbent des radiations visibles ($400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$)

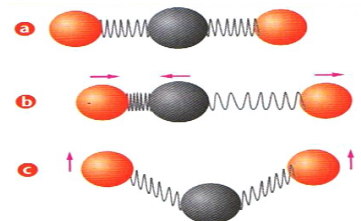
→ la couleur perçue : c'est la couleur complémentaire de la couleur correspondant au pic d'absorption

→ les molécules organiques possédant entre 1 et 6 doubles liaisons conjuguées absorbent des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda < 400\text{nm}$)

III/ La spectroscopie infrarouge : animation « TS spectroscopie IR animation »

→ Son principe est le même que celui de la spectroscopie UV-visible, avec des radiations infrarouges pour $2500\text{ nm} < \lambda < 25000\text{ nm}$.

→ Ces radiations sont absorbées par certaines liaisons covalentes qui changent alors de fréquence de vibration. On repère ainsi la présence de ces liaisons et on peut en déduire les groupes caractéristiques de la molécule étudiée



Une molécule de CO_2 : a/ au repos ; b/ en mouvement d'élongation ; c/ en mouvement de déformation

1/ La transmittance T et le nombre d'onde σ (sigma)

→ Formules: $T = I/I_0$ et $A = -\log T$

→ 0 (= absorption totale) $< T < 1$ (= aucune absorption)

nombre d'onde:

$$\sigma = 1 / \lambda$$

en cm^{-1} en cm

2/ Étude d'un spectre d'absorption IR

→ Le spectre IR correspond à: $T = f(\sigma)$. L'échelle des abscisses (σ) est orientée vers la gauche.

→ Un creux de transmittance est équivalent à un pic d'absorbance.

→ Certains groupes caractéristiques donnent des bandes d'absorption caractéristiques qu'on reconnaît.

→ Exemple de spectre IR:

✓ **Zone 1:** pour $\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$

permet de repérer les groupes caractéristiques en tenant compte de la position des bandes, de leur largeur et de leur intensité

✓ **Zone 2:** pour $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$

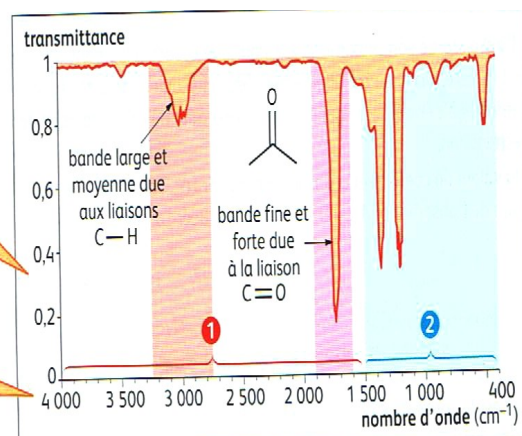
c'est « l'empreinte digitale » de la molécule, elle est plus difficile à exploiter

✓ **Remarque :**

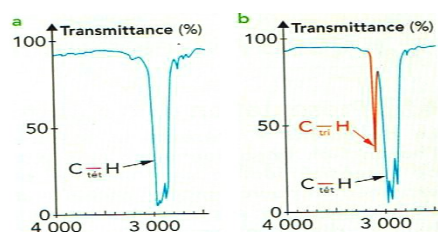
la présence de liaisons hydrogène est caractérisée par une bande large et de forte intensité vers $\sigma \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$

Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption. Les bandes sont donc orientées vers le bas.

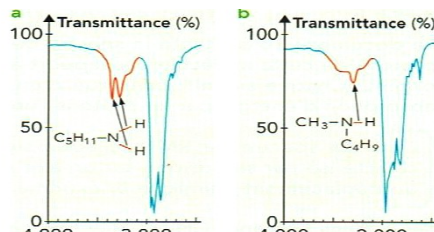
L'axe des abscisses est orienté vers la gauche.



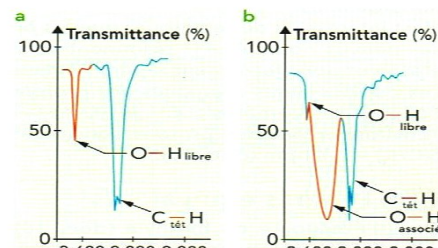
3/ Exemples



Extrait des spectres infrarouge du pentane (a) et du pent-1-ène (b). La bande fine à 3080 cm^{-1} dans le spectre du pent-1-ène est caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{C}-\text{H}$.



Extrait des spectres de deux isomères (a) la pentan-1-amine, $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{NH}_2$, et (b) la N-méthylbutan-1-amine, $\text{C}_4\text{H}_9-\text{NHCH}_3$.



Extrait des spectres de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{H}$: (a) à l'état gazeux ; (b) à l'état liquide.

Explications pour la liaison O-H et la liaison hydrogène:

→ À l'état gazeux: pas de liaison H donc la liaison O-H est « libre », elle n'est pas « affaiblie ».

➤ la liaison O-H libre donne une bande d'absorption forte et fine vers 3600 cm^{-1}

→ À l'état liquide: apparition des liaisons H entre les molécules d'alcool qui « affaiblissent » les liaisons O-H et entraînent la diminution du nombre d'onde $\sigma_{\text{O-H}}$ et l'élargissement de la bande d'absorption.

On dit que la liaison O-H est liée.

➤ la liaison O-H donne une bande d'absorption forte et large de 3200 cm^{-1} à 3400 cm^{-1}

IV/ Les tables de chimie pour les spectroscopies UV-visible et infrarouge

Chromophore	Famille	λ_{max} (nm)
$\text{C}=\text{C}$	alcène	170
$-\text{NH}_2$	amine	195
$-\text{HC}=\text{O}$	aldéhyde	180
$\text{C}=\text{O}$	cétone	200
COOH	acide carboxylique	210

↑ Absorption des chromophores en spectroscopie UV

Bandes caractéristiques en spectroscopie IR

Famille	Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})
alcane	$\text{C}-\text{H}$ (élongation) $\text{C}-\text{H}$ (déformation)	2850-3000 1370-1470
alcène	$\text{C}=\text{C}$ $\text{C}-\text{H}$	1650 3000-3080
cétone	$\text{C}=\text{O}$	1705-1725
aldéhyde	$\text{C}-\text{H}$ $\text{C}=\text{O}$	2650-2830 1720-1740
acide carboxylique	$\text{O}-\text{H}$ $\text{C}=\text{O}$ $\text{C}-\text{O}$	3450-3550 1740-1800 1080-1190
ester	$\text{C}=\text{O}$ $\text{C}-\text{O}$	1730-1750 1050-1300
alcool	$\text{O}-\text{H}$ lié $\text{O}-\text{H}$ libre	3200-3450 3600-3700
amine	$\text{C}-\text{N}$ $\text{N}-\text{H}$	1030-1230 1640-1560
amide	$\text{N}-\text{H}$ $\text{C}=\text{O}$	3300-3500 1620-1700
	$\text{C}=\text{N}$	2200-2260

→ simulateur : « TS table spectroscopie IR par groupe »