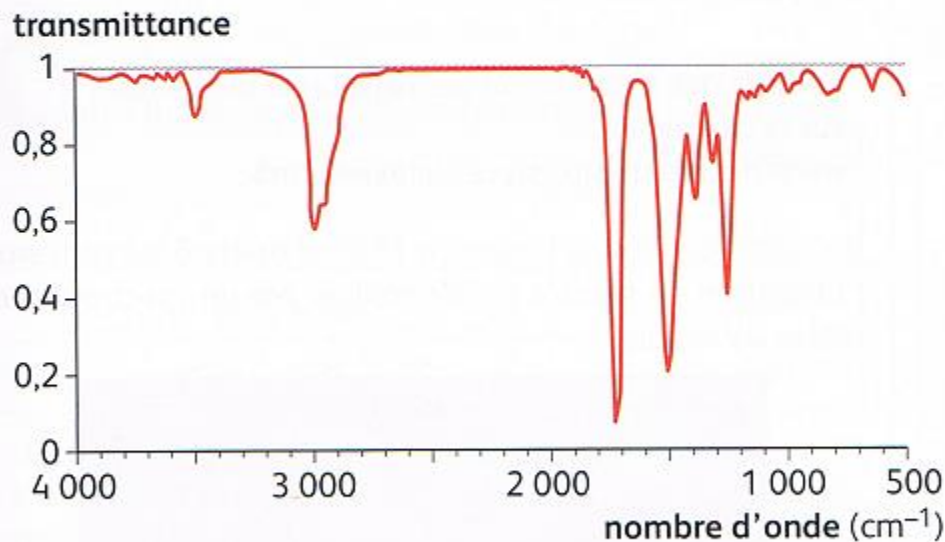


THEME 1 : Ondes et matière

C6 Spectres UV-Visible et IR

En AP
N°14, 20 et 28
P.122-130

Le spectre IR d'une espèce en phase gazeuse est représenté ci-dessous. On cherche à identifier le(s) groupe(s) caractéristique(s) de cette molécule.



a. Exploiter ce spectre pour déterminer les différents types de liaison potentiellement présents dans la molécule.

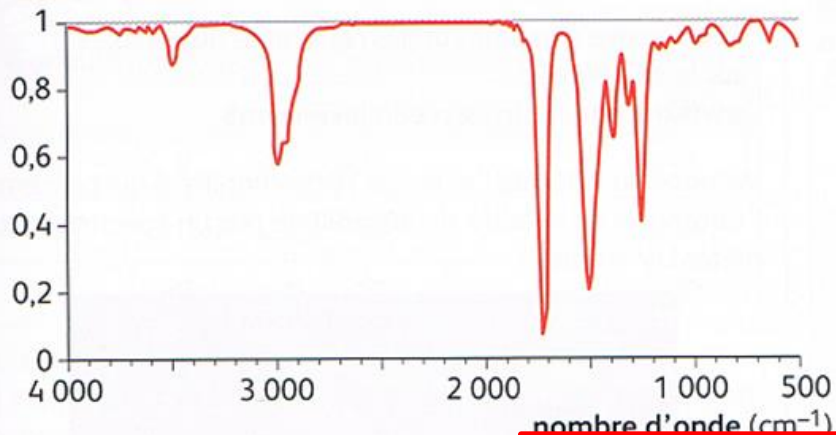
Conseils Pour identifier l'origine d'une bande d'absorption, on procède par étapes : on relève dans un premier temps la position de la bande, puis on s'intéresse à la largeur de la bande et à l'intensité de l'absorption. Seules les bandes positionnées au-delà de $1\,500\text{ cm}^{-1}$ sont exploitables.

b. Prouver qu'une information complémentaire concernant la composition de la molécule est nécessaire pour conclure quant à l'origine de la bande aux environs de $3\,500\text{ cm}^{-1}$.

c. La molécule étudiée contient un atome d'azote et un atome d'oxygène. En déduire les différents types de liaison présents dans la molécule.

d. Justifier qu'il reste néanmoins une ambiguïté quant à la nature du (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans la molécule.

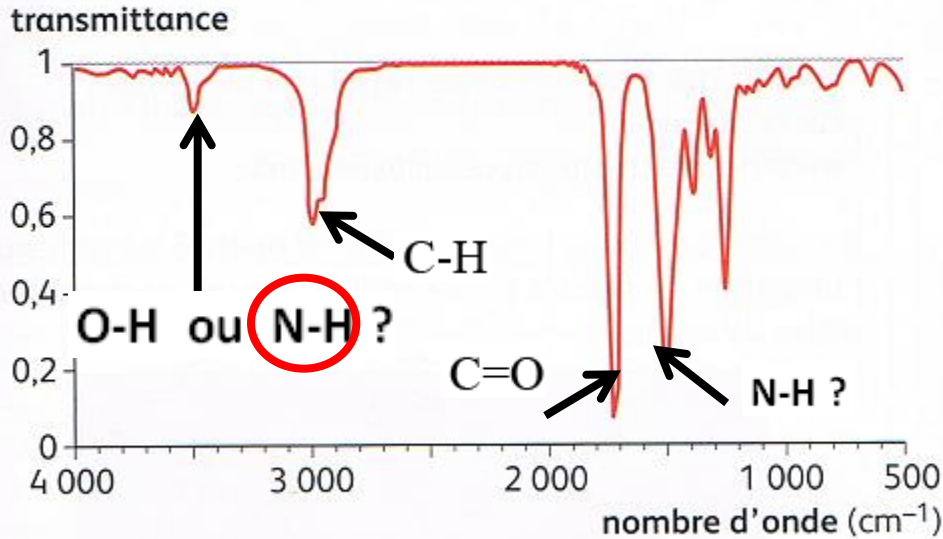
transmittance



Page de rabat du livre

	Nombre d'onde en cm^{-1}	Largeur de la bande	Intensité de l'absorption	Remarques
O-H d'un groupe hydroxyle en phase gazeuse	3 590 – 3 650	fine	moyenne	
O-H d'un groupe hydroxyle en phase condensée	3 200 – 3 400	large	forte	se superpose à la précédente
N-H en phase gazeuse	3 300 – 3 500	fine	(très) faible	double bande si l'atome d'azote est lié à deux atomes d'hydrogène
N-H en phase condensée	3 100 – 3 300	large	forte	
C-H	2 900 – 3 100	variable (bandes multiples)	moyenne à forte	jusqu'à 2 700 cm^{-1} pour le C(=O)-H d'un aldéhyde
O-H du groupe carboxyle	2 500 – 3 200	large	moyenne à forte	se superpose aux C-H
C=O d'un ester	1 735 – 1 750	fine	forte	
C=O d'un groupe carbonyle	1 700 – 1 740	fine	forte	bande abaissée d'environ 20 cm^{-1} si la double liaison C=O est conjuguée à une autre double liaison
C=O d'un acide carboxylique	1 700 – 1 725	fine	forte	
C=O d'un amide	1 650 – 1 700	fine	forte	
C=C	1 620 – 1 690	fine	moyenne	bande abaissée d'environ 20 cm^{-1} si la double liaison C=C est conjuguée à une autre double liaison
N-H	1 560 – 1 640	fine	forte	pour un amide, cette bande se superpose presque à celle de la liaison C=O
empreinte de la molécule	< 1500			nombreuses bandes dont l'interprétation est complexe

Le spectre IR d'une espèce en phase gazeuse est représenté ci-dessous. On cherche à identifier le(s) groupe(s) caractéristique(s) de cette molécule.

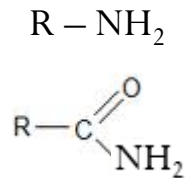


a. Exploiter ce spectre pour déterminer les différents types de liaison potentiellement présents dans la molécule.

b. Il faut un renseignement concernant la nature des atomes de la molécule : combien contient-elle d'atomes d'oxygène et/ou d'azote ?

c. La molécule contient donc des liaisons C=O, C-H et N-H.

d. Deux groupes contiennent de l'azote : le groupe amino et le groupe amide
Par conséquent, soit on a affaire à un amide soit à une molécule polyfonctionnelle :
Amine + aldéhyde ou Amine + cétone



Conseils Pour identifier l'origine d'une bande d'absorption, on procède par étapes : on relève dans un premier temps la position de la bande, puis on s'intéresse à la largeur de la bande et à l'intensité de l'absorption. Seules les bandes positionnées au-delà de 1500 cm^{-1} sont exploitables.

b. Prouver qu'une information complémentaire concernant la composition de la molécule est nécessaire pour conclure quant à l'origine de la bande aux environs de 3500 cm^{-1} .


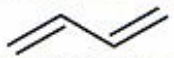

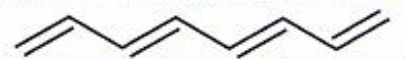
c. La molécule étudiée contient un atome d'azote et un atome d'oxygène. En déduire les différents types de liaison présents dans la molécule.

d. Justifier qu'il reste néanmoins une ambiguïté quant à la nature du (ou des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans la molécule.

20 * Couleur et conjugaison : l'effet bathochrome

Compétence générale Effectuer un raisonnement scientifique

Pour les spectres UV-visible des alcènes conjugués, la longueur d'onde λ_m au maximum d'absorption dépend du nombre de doubles liaisons conjuguées. Le tableau suivant regroupe des valeurs de λ_m pour différentes espèces chimiques.

Formule topologique de l'espèce chimique	λ_m (nm)
	160
	220
	250
	300

a. Quelle tendance empirique peut-on déduire de ces données ? Il s'agit de l'effet **bathochrome** de la conjugaison sur l'absorption du rayonnement électromagnétique.



La couleur du flamant rose est due à une molécule issue du β -carotène présent dans son alimentation.

b. Rechercher l'étymologie du mot « bathochrome ».

c. Rechercher la signification scientifique du terme « bathochrome ».

d. Commenter le critère suivant, retenu en 1^{re} S : « Une molécule organique possédant un système conjugué d'au moins sept doubles liaisons forme le plus souvent un matériau coloré. »

a. Plus il y a de doubles liaisons (C=C) conjuguées, plus la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption augmente.

b. En grec : « batho » signifie vers le fond, « chroma » signifie la couleur.

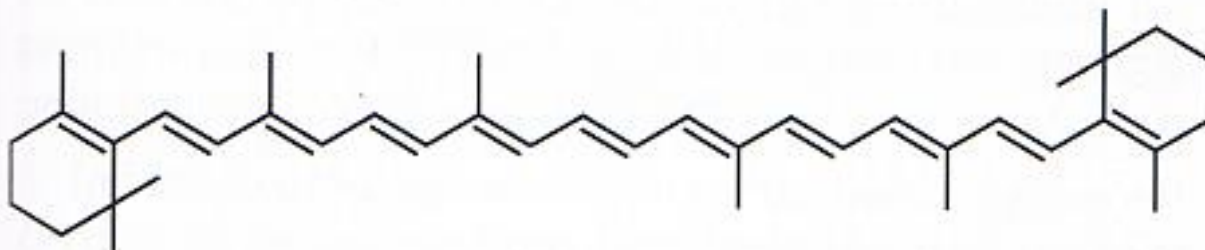
c. Plus le nombre de doubles liaisons conjuguées est important, plus l'énergie des photons absorbés par la molécule est faible, et comme

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

plus la longueur d'onde correspondante est élevée.

d. Pour que le matériau soit coloré, il faut que λ_m soit dans le visible donc supérieure à 400 nm. D'après le tableau, un gain d'une liaison double conjuguée augmente λ_m de 40 nm en moyenne donc la molécule doit contenir vraisemblablement 7 pour atteindre 400nm.

e. Pour le β -carotène (représenté ci-dessous), la longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 450 nm.



Cet exemple confirme-t-il l'effet bathochrome précédemment étudié?

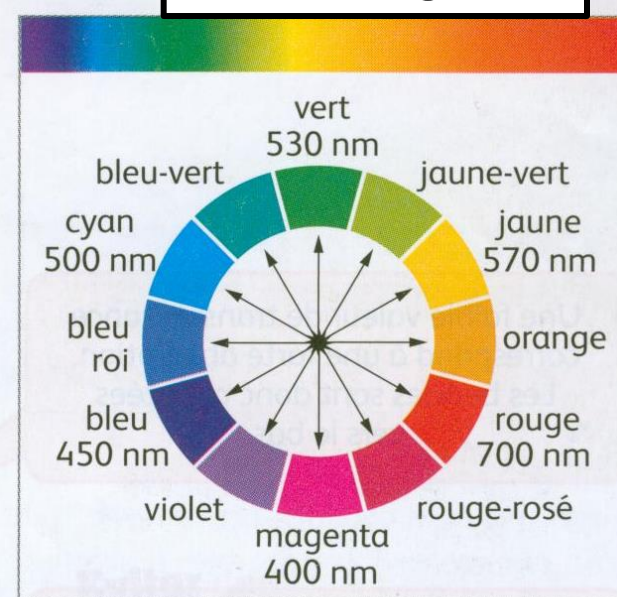
f. De quelle couleur est le β -carotène?

e. On dénombre 11 doubles liaisons doubles C=C conjuguées dans le β -carotène. Cela confirme l'effet bathochrome puisque il y a plus de 7 doubles liaisons conjuguées et que

λ_m (β -carotène) = 450 nm > 400 nm.

f. Puisque le β -carotène absorbe principalement les radiations de couleur bleu, il apparaît donc jaune (et pas rose : le rose du flamant est dû à une molécule issue du β -carotène)

Doc 10 Page 117

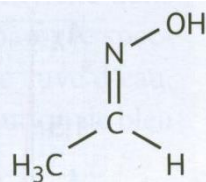


10 Spectre de la lumière blanche et cercle chromatique indiquant les couleurs complémentaires diamétralement opposées.

28 ★★ Réarrangement de Beckmann suivi par IR

Compétence générale Exploiter des informations

L'éthanaloxime, dont la formule semi-développée est représentée ci-contre, est une molécule organique obtenue par réaction de l'éthanal avec l'hydroxylamine NH_2OH .

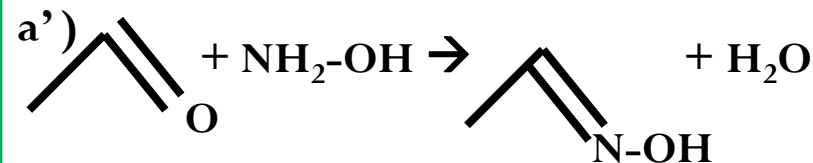


a. En analysant des formules brutes, déduire quelle petite molécule est aussi formée lors de cette réaction.

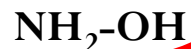
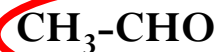
Écrire l'équation de la réaction correspondante en utilisant des formules topologiques.

b. L'éthanaloxime peut subir un « réarrangement de Beckmann » en présence d'un acide. On obtient alors de l'éthanamide.

Écrire l'équation de cette réaction. Pourquoi qualifie-t-on ce réarrangement de réaction d'isomérisation ?



a) éthanal + hydroxylamine → éthanaloxime + ?



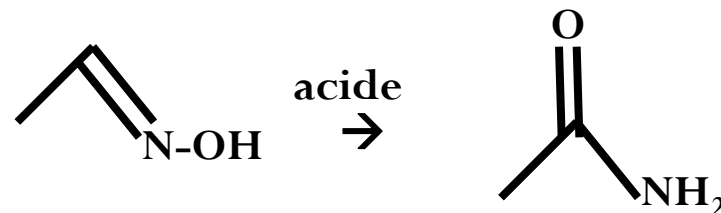
2 C
7 H
2 O
1 N

2 C
5 H
1 O
1 N



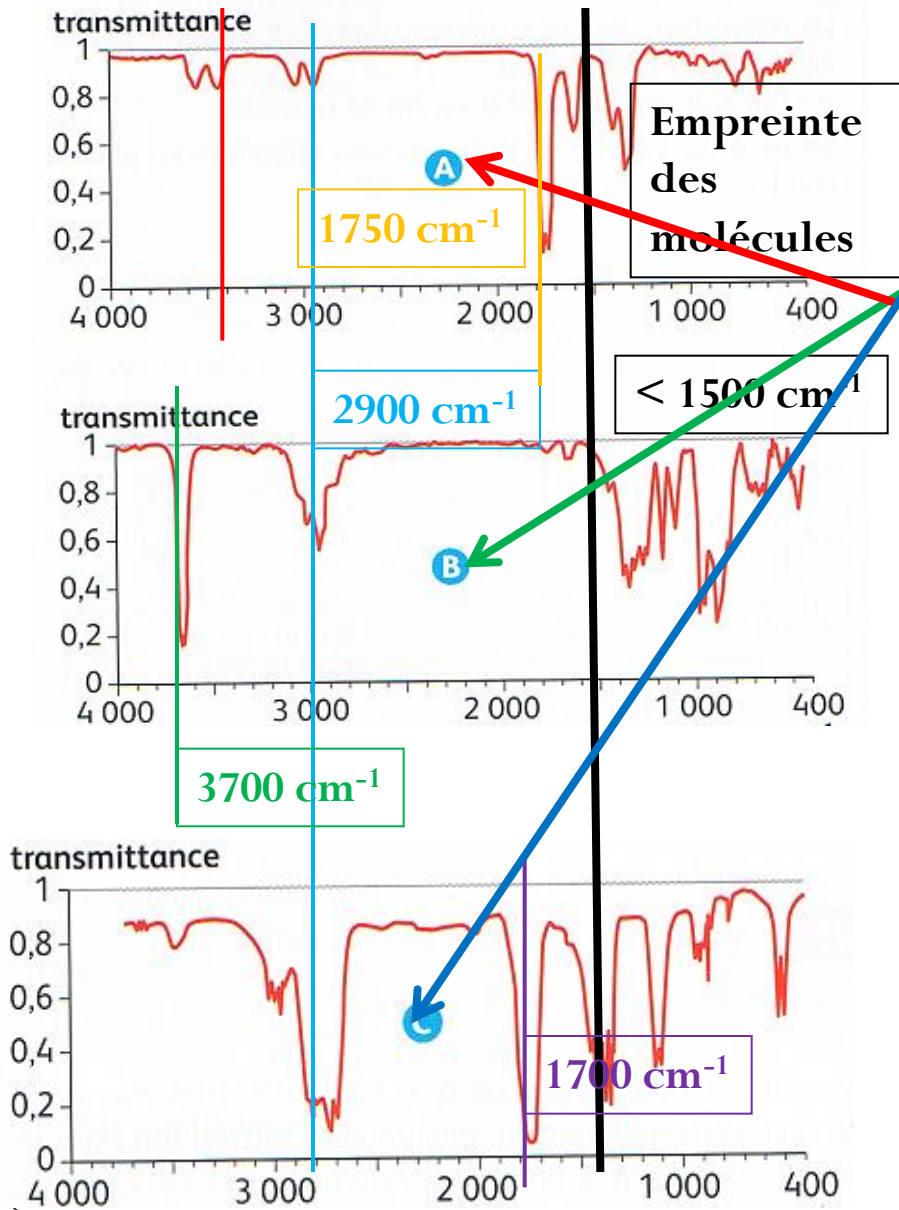
Il manque (?) :
 H_2O

b) éthanamide : $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$



Il s'agit d'une réaction d'isomérisation car les deux molécules sont des isomères : ils ont la même formule brute ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$) et des formules développées différentes.

c. Les spectres IR en phase gazeuse de l'éthanal, de l'éthanaloxime et de l'éthanamide sont représentés ci-contre. Attribuer chaque spectre à la molécule correspondante, en justifiant le raisonnement.



c) Raisonner avec la page de rabat du livre

Éthanal : $\text{CH}_3\text{-CHO}$

présence de liaisons : C-C C-H C=O

Éthanaloxime : $\text{CH}_3\text{-CH=NOH}$

présence de liaisons : C-C C-H C=N
 C-O O-H

Éthanamide : $\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$

présence de liaisons : C-C C-H C=O
 C-N N-H

Présence d'une absorption à 2900 cm^{-1} pour les trois molécules il s'agit donc de la liaison C-H

Présence d'une absorption à 3700 cm^{-1} pour une seule molécule il s'agit de la liaison O-H

Présence de 2 bandes d'absorption à 3450 et 3550 cm^{-1} pour une seule molécule il s'agit de la liaison N-H pour un amide