

SMC5 / Méthodes Spectroscopiques d'Analyse
Evaluation 1 / Durée : 1 h 30

Document permis : Tables IR

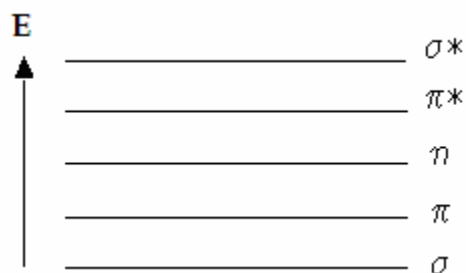
Barème : I : 2 pts ; II : 2 pts ; III : 3 pts ; IV : 4 pts ; V : 3 pts ; VI : 6 pts

I- Quelles sont les trois règles de sélection en spectroscopie de vibration dans l'infrarouge ?

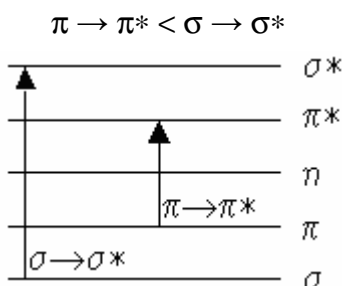
Pour qu'une transition vibrationnelle dans l'IR soit permise, il existe trois règles :

- La loi de Bohr $\Delta E = h\nu$ doit être vérifiée.
- La vibration doit faire varier le moment dipolaire de la molécule.
- La vibration correspond à une transition entre niveaux vibrationnels de nombres quantiques v tq $\Delta v = \pm 1$, le signe + pour l'absorption.

II- 1- Tracer dans un diagramme énergétique, et dans l'ordre croissant, les orbitales externes d'une molécule polyatomique : σ , σ^* , π , π^* , n .

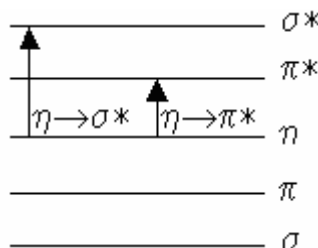


2- Indiquer dans l'ordre d'énergie croissante les transitions permises entre ces orbitales.



3- Dans le cas où la plus haute orbitale occupée est l'orbitale n , quelles sont les deux transitions électroniques de plus basse énergie ?

Les deux transitions électroniques de plus basse énergie sont : $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$



III- On remplit une cuve de 2 mm avec une solution de benzène de concentration 10^{-5} mol.L⁻¹. Le spectre UV-visible de cette solution montre une bande à la longueur d'onde 256 nm.

1- Sachant que la transmittance de l'échantillon est de 48%, calculer le coefficient d'extinction molaire du benzène à 256 nm.

On applique la loi de Beer-Lambert : $A = \log (I_0/I) = - \log T = \epsilon \ell C$

A : Absorbance

I_0 : intensité de la lumière incidente

I : intensité de la lumière transmise

T : transmission

ϵ : coefficient d'extinction molaire, L.mol.⁻¹.cm⁻¹

ℓ : trajet optique, cm

C : concentration molaire, mol.L⁻¹

On donne la transmittance. La transmittance est le %T. On cherche ϵ :

$$\epsilon = \frac{-\log T}{\ell C}$$

A.N. $\epsilon = \frac{-\log 0,48}{0,2 \times 10^{-5}}$

$$\epsilon \approx 160000 \text{ L.mol.}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

2- Quelle sera à 256 nm l'absorbance du même échantillon placé dans une cuve de 4 mm ?

On cherche l'absorbance :

$$A = \epsilon \ell C$$

On sait qu'à une longueur d'onde donnée, ϵ est une constante.

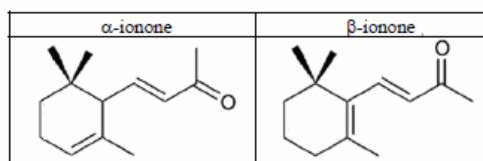
A.N. $A \lambda = 256 \text{ nm}, \epsilon = 160000 \text{ L.mol.}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

$$A = 160000 \times 0,4 \times 10^{-5}$$

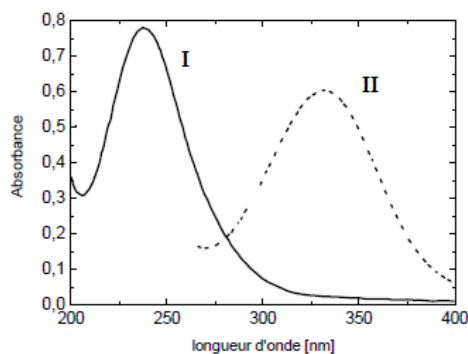
$$A = 0,64$$

Pour une même solution (C constante), si on double la valeur de ℓ on double la valeur de A.

IV- L'ionone, utilisée pour la production de parfums, existe sous la forme de deux isomères : α -ionone et β -ionone :



Les bandes observées sur les spectres UV-visibles de ces deux isomères correspondent à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.



1- Donner les longueurs d'onde λ_{\max} des bandes d'absorption.

Spectre I : $\lambda_{\max}(\text{I}) \approx 237 \text{ nm}$

Spectre II : $\lambda_{\max}(\text{II}) \approx 330 \text{ nm}$

2- Faire correspondre à chaque isomère de l'ionone son spectre. Justifier.

La conjugaison dans la β -ionone est plus étendue que celle dans l' α -ionone. Donc *il lui correspondra la longueur d'onde la plus élevée.*

- Le spectre I correspond à l' α -ionone ($\lambda_{\max} = 237 \text{ nm}$)

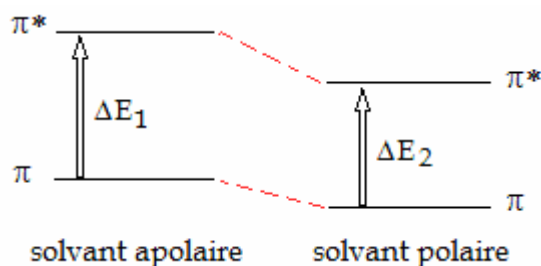
- Le spectre II correspond à la β -ionone ($\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$)

3- Quel serait l'effet attendu sur la position de ces bandes si on passait d'un solvant non polaire à un solvant polaire ? Justifier.

Ces bandes sont dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

On sait que par augmentation de la polarité du solvant, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ subit un effet bathochrome (λ augmente).

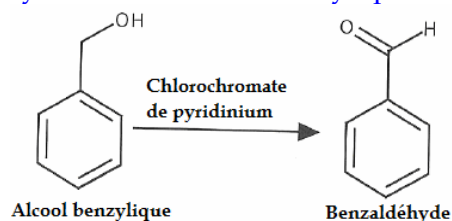
En effet,



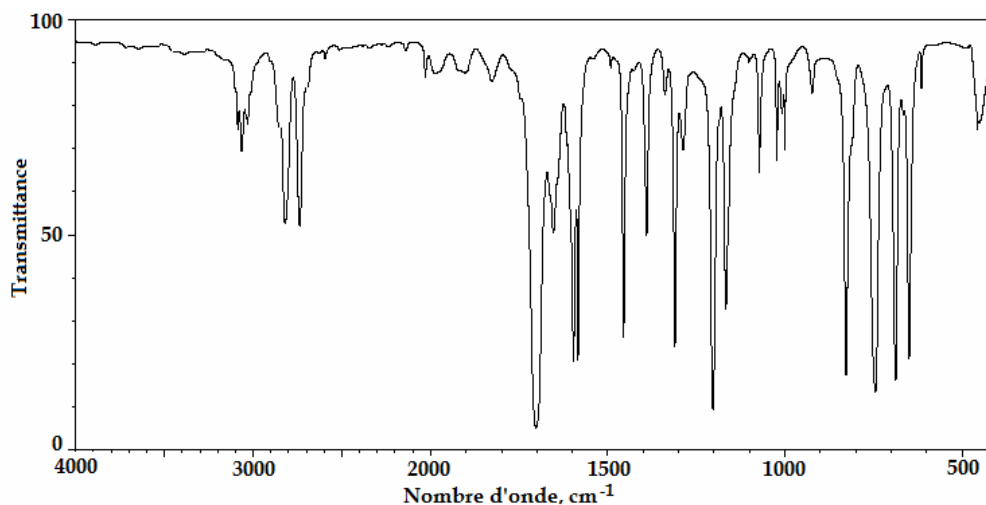
En milieu plus polaire, l'orbitale π^* est plus stabilisée que l'orbitale π .

Donc : $\Delta E_2 < \Delta E_1$; $\lambda_2 > \lambda_1$ ($\Delta E = hc / \lambda$) : effet bathochrome.

V- On effectue la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde :



Un produit inconnu est obtenu en fin de réaction. Son spectre IR est réalisé. Ne sachant pas si la transformation chimique a bien eu lieu, indiquer en analysant le spectre IR si le produit obtenu est l'alcool benzylique ou le benzaldéhyde.

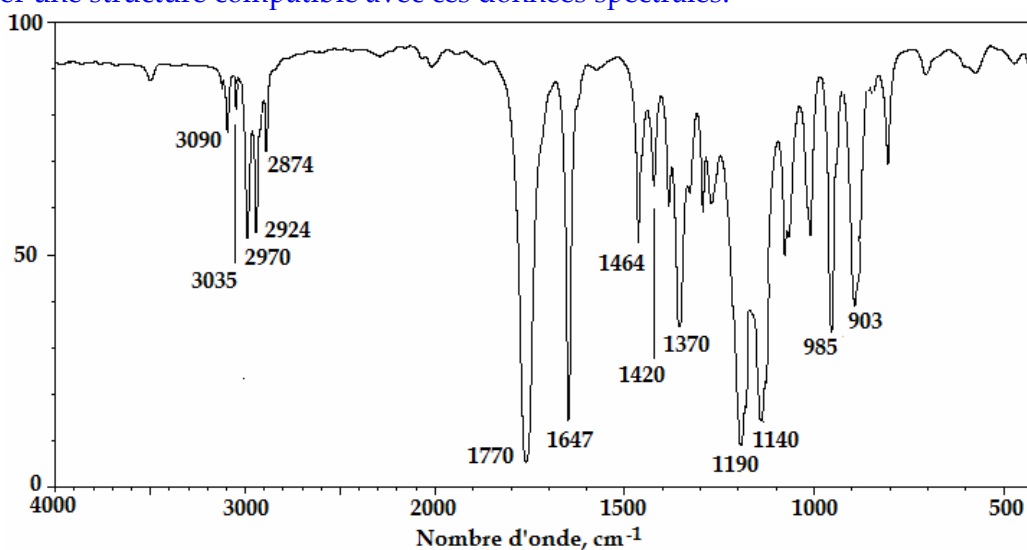


On étudie les fonctions chimiques de ces deux composés par IR : alcool et aldéhyde.

- Une étude préliminaire du spectre IR montre l'absence d'une bande large, forte et symétrique, vers 3300 cm^{-1} , caractéristique de la vibration ν_{OH} associé d'un alcool.
- Le spectre du composé étudié montre la présence de
 - deux bandes ν_{CH} vers 2820 et 2730 cm^{-1} dues au CH aldéhydique
 - une bande forte vers 1700 cm^{-1} correspondant à $\nu_{\text{C=O}}$ carbonyle de la fonction aldéhyde

Ces résultats indiquent que le composé obtenu est bien le produit de la réaction : le benzaldéhyde.

VI- Soit le spectre IR d'un composé de formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Attribuer les bandes lues et préciser une structure compatible avec ces données spectrales.



$$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 : I = 5 - 4 + 1 = 2$$

Région 4000 - 2000 cm⁻¹

Nombre d'onde, cm ⁻¹	Attribution
3090	v _{=CH} (vinyle ou alcène disubstitué géminé)
3035	v _{=CH} (vinyle ou alcène disubstitué géminé)
2970	v ^a _{CH3}
2924	v ^a _{CH2}
2874	v ^s _{CH3}

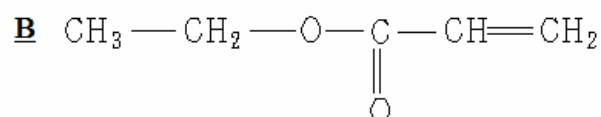
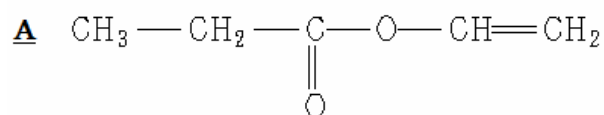
Région 2000 - 400 cm⁻¹

Nombre d'onde, cm ⁻¹	Attribution
1770	v _{C=O}
1647	v _{C=C}
1464	δ ^a _{CH3} et/ou δ _{CH2}
1420	δ _{=CH} (vinyle ou alcène disubstitué géminé)
1370	δ ^s _{CH3}
1190 } 1140 }	v _{C-O} (ester) (2 bandes)
985 } 903 }	γ _{=CH} (vinyle) (2 bandes)

Le spectre IR donne les indications suivantes :

- présence de CH=CH₂ : vinyle
- présence d'une fonction ester
- présence de CH aliphatiques : CH₃ et CH₂

Avec ces données spectrales et deux degrés d'insaturation, on peut proposer comme structures :



Les valeurs des nombres d'onde des vibrations de valence des groupements C=O et C=C indiquent que ces deux groupements ne sont pas conjugués (Voir Tables des fréquences caractéristiques en IR).

Le spectre IR correspond donc à la structure A.