

Cristina Da Cruz

Objectif Être capable de comprendre et analyser un spectre I.R. pour identifier la structure d'une molécule.

1^{ère} générale - enseignement de spécialité **Thème 3** • Propriétés physico-chimiques, synthèses et combustions d'espèces chimiques organiques.
Partie A • Structure des entités organiques.

Capacités Identification des groupes caractéristiques par spectroscopie infrarouge.

Compétences mobilisées Restitution de connaissances **RCO**
S'approprier **APP**
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Communiquer **COM**

La spectroscopie I. R. est une technique indispensable aux scientifiques pour analyser, identifier et caractériser les espèces chimiques. Elle permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

Technique courante dans l'industrie, elle est même utilisée dans les investigations policières pour la détection d'explosifs par exemple.



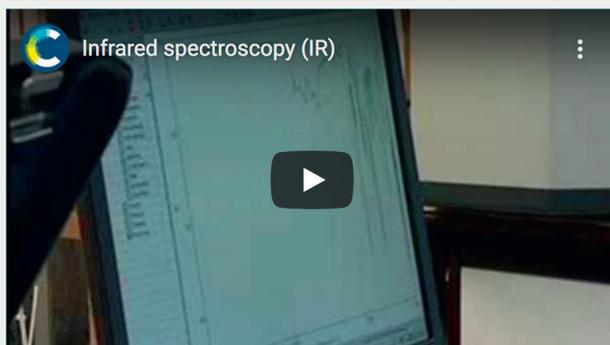
Spectromètre (d.r. L'Usine Nouvelle).

PARTIE A : Analyse et identification d'une molécule par spectroscopie I.R.

Le but de cette activité est de déterminer la structure d'une molécule au moyen de l'analyse par spectroscopie I. R. tout en explorant en quoi consiste cette technique et comment on l'utilise.

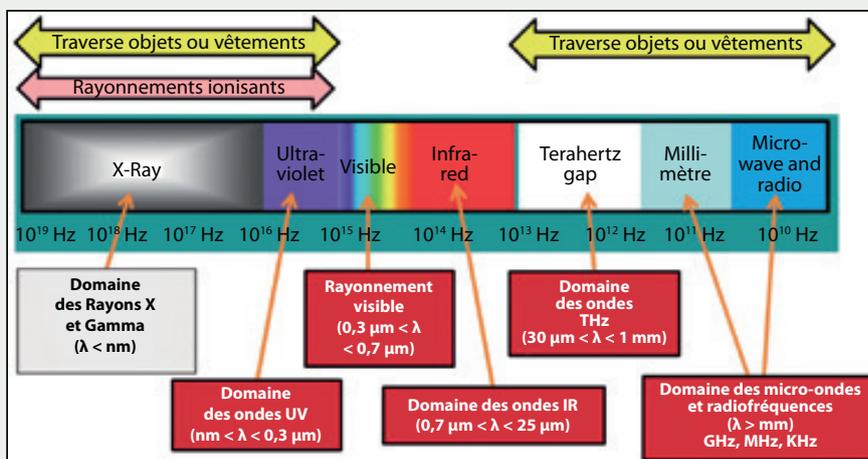
Document 1 : Spectrophotométrie I.R. à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infra-Red Spectrometry)

Vidéo en anglais à regarder.



<https://www.mediachimie.org/ressource/spectrophotométrie-ir-à-transformée-de-fourier-ftir-fourier-transform-infra-red>

Document 2 : Domaine spectral des ondes électromagnétiques



https://www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p221.pdf

- 1 **APP** Après avoir vu la vidéo du Document 1, expliquer l'objectif des chimistes lors de l'utilisation de ce type de spectroscopie.

.....

- 2 **APP** Identifier par quel moyen une liaison de valence est modélisée dans cette vidéo.

.....

- 3 ANA Soit deux paires d'atomes dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Paire A/B	Masses A / B (kg)	Énergie de liaison (kJ/mol)
O-O	$2,66 \cdot 10^{-26} / 2,66 \cdot 10^{-26}$	142
C-O	$1,99 \cdot 10^{-26} / 2,66 \cdot 10^{-26}$	351

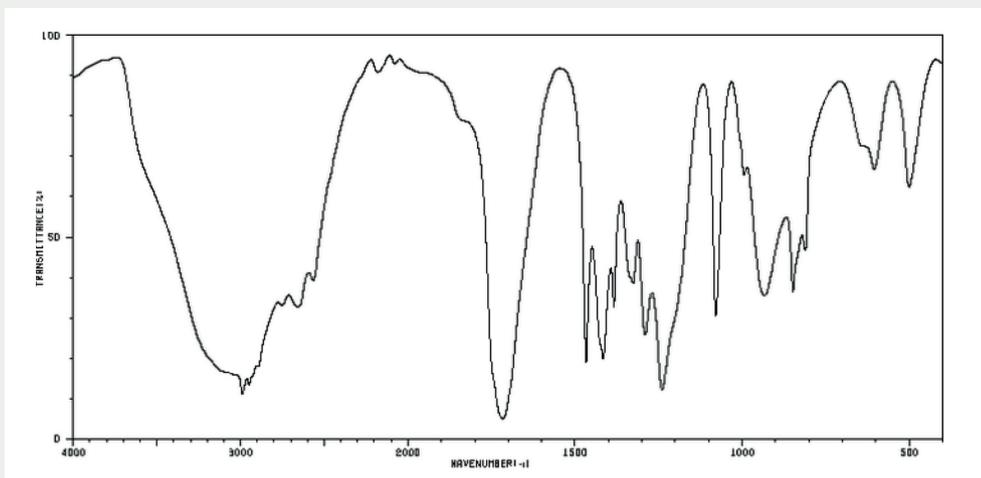
Laquelle de ces deux liaisons vibre avec la fréquence la plus haute ?
Donner deux raisons distinctes qui l'explique.

- 4 ANA La spectroscopie I.R. utilise les ondes I.R.. Le domaine de ces ondes se situe-t-il au-dessus ou en-dessous du domaine visible du point de vue des fréquences utilisées ?

- 5 ANA Sachant que le nombre d'onde (*wavenumber*) utilisé en abscisse d'un spectre I.R. est égal à l'inverse de la longueur d'onde, justifier l'indication donnée par la vidéo spécifiant que ce nombre d'onde est proportionnel à la fréquence de vibration des liaisons de valence.

- 6 APP Peut-on analyser un échantillon solide de 1 μg avec cette spectroscopie ?

Document 3 : Spectre I.R. d'une molécule inconnue (en abscisse : le nombre d'onde en cm^{-1} , en ordonnée : la transmittance en %)



<https://www.mediachimie.org/ressource/spectral-database-organic-compounds-sdbs>



- 7 **REA** Vérifier que les longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques utilisées pour réaliser ce spectre figurent dans le domaine de l'infrarouge.

- 8 **REA/ANA** En admettant que chaque bande d'absorption, dont le nombre d'onde est supérieur à $1\,500\text{ cm}^{-1}$, est caractéristique d'une liaison de valence donnée, analyser le spectre I.R. présenté dans le **Document 3** pour une molécule de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Identifier la molécule, la nommer et donner sa formule semi-développée.

Document 4 : Bandes caractéristiques de quelques liaisons

Liaison	O-H	C-H	C=O
$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2500-3 000	2900-3 100	1 680-1 725

Document 5 : Identification d'une molécule organique par I.R.

Vidéo de 10'54 : ne regarder que les premières 3'17.



<https://www.mediachimie.org/ressource/identification-d-une-molécule-organique-par-ir-et-rmn>

- 9 **APP** Quelle zone d'un spectre I.R. est appelée l'empreinte digitale de la molécule et pour quelle raison ?

- 10 **REA/ANA/APP** Choisir une molécule de même formule brute appartenant à une autre famille chimique que la molécule inconnue et utiliser le lien du **Document 3** pour en obtenir le spectre I.R. détaillé. Attribuer les bandes principales aux liaisons de valence de la molécule choisie.

Partie B : L'odeur de lavande

Le linalol et l'éthanoate de linalyle sont des composés odorants principalement utilisés pour les parfums, cosmétiques, savons, pharmacie, aromathérapie...

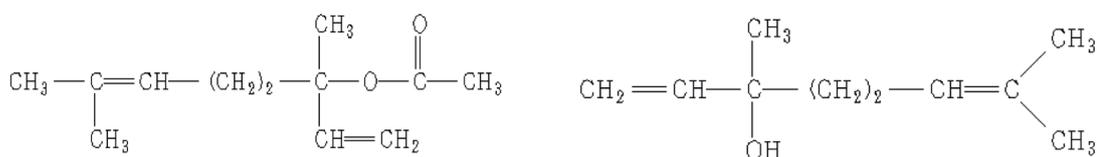
Les lavandes possèdent des cellules renfermant une huile essentielle très odorante dont les principaux composants sont le linalol et l'éthanoate de linalyle qui peuvent être extraits de ces fleurs par entraînement à la vapeur d'eau.

Ces composants peuvent aussi être synthétisés. Le linalol est obtenu à partir de la propanone et l'éthanoate de linalyle est obtenu, pour sa part, à partir du linalol.



Lavande © F.-R. Iacomino.

Document 6 : Formules de l'éthanoate de linalyle et du linalol



Éthanoate de linalyle

Linalol

- 11** REA/RCO Sur les formules des molécules d'éthanoate de linalyle et de linalyle, entourer le(s) groupe(s) caractéristique(s) et nommer la (ou les) famille(s) chimique(s) correspondante(s).

.....

.....

- 12** APP/RAI Le linalol a pour nom systématique 3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol. Rechercher comment justifier ce nom en précisant le raisonnement suivi.

.....

.....

Document 7 : Productions de plantes aromatiques et médicinales en France : la lavande



- A. Moissonnage d'un champ de lavande.
- B. Couvercle de caisson de lavande permettant l'entraînement à la vapeur.
- C. Caisson de lavande à la distillerie prêt pour l'entraînement à la vapeur.

D'après *Ingrédients odorants et design olfactif*

https://www.mediachimie.org/sites/default/files/sens_p97.pdf



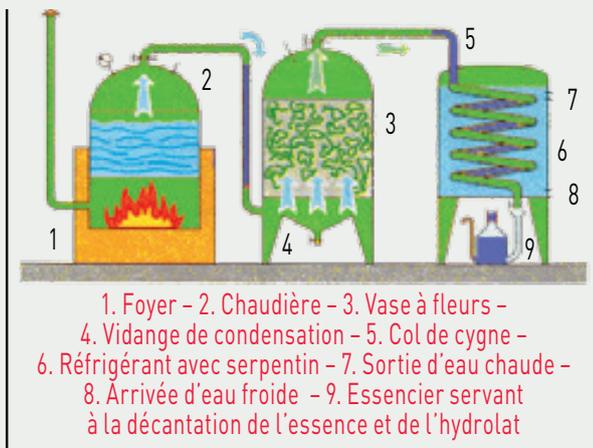
13 Expliquer la méthode de production de la lavande en quelques lignes.

.....

.....

.....

Document 8 : Schéma d'extraction par entraînement à la vapeur



- Essencier : réceptacle avec deux robinets, un situé en haut pour récupérer les huiles essentielles moins denses que l'eau, le deuxième pour vidanger l'eau servant à la distillation.
- Hydrolat : eau de distillation de l'huile essentielle.

D'après *Ingrédients odorants et design olfactif*

https://www.mediachimie.org/sites/default/files/sens_p97.pdf



14 **RAI** Après l'entraînement à la vapeur, les huiles essentielles obtenues se situent-elles au-dessus ou au-dessous de l'eau qui les a entraînées ?

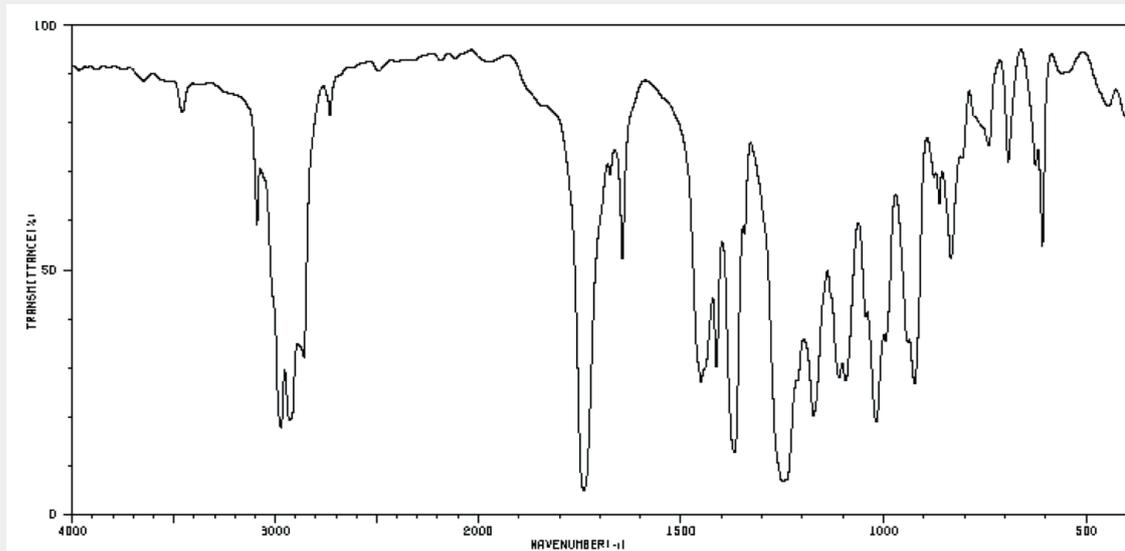
.....

.....

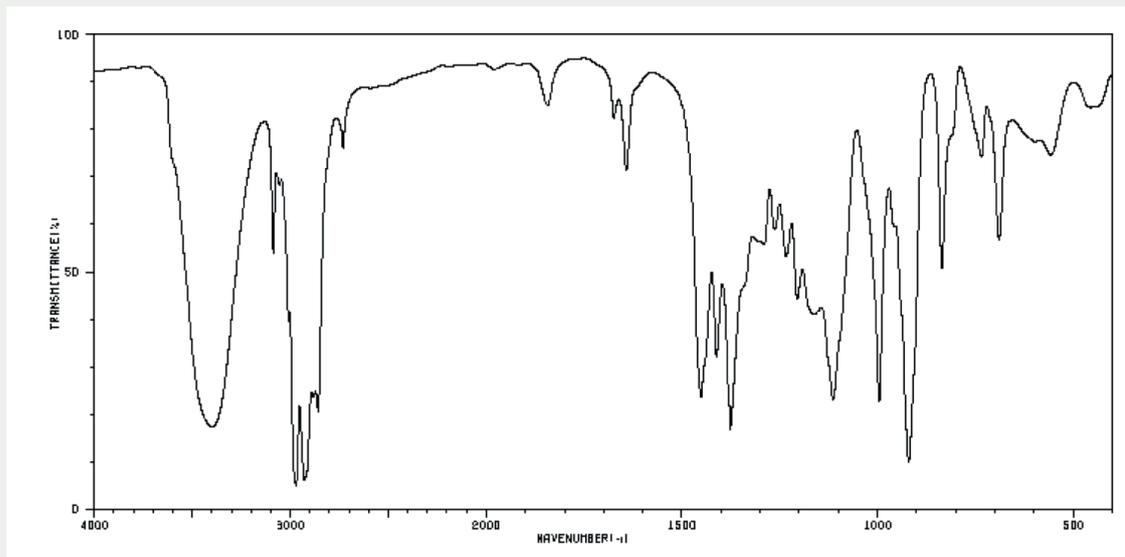
15 **REA** Schématiser le montage permettant de réaliser un entraînement à la vapeur au laboratoire et nommer ce montage.

Document 9 : Deux spectres A et B (en abscisse : le nombre d'onde en cm^{-1} , en ordonnée : la transmittance en %)

Spectre A



Spectre B



16 RAI Deux spectres infrarouge, celui du produit obtenu lors de la synthèse de l'éthanoate de linalyle à partir du linalol et celui du linalol sont représentés (Document 9).

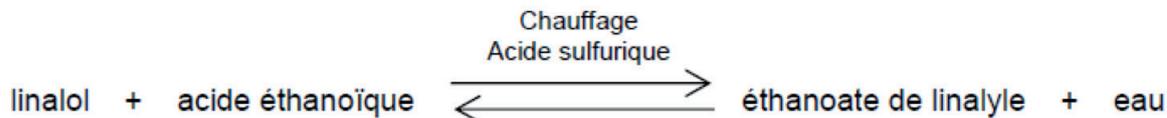
- Attribuer chacun de ces spectres à la molécule adéquate.
- Quel(s) élément(s), dans ces spectres, permet(tent) de montrer sans ambiguïté, qu'il y a bien eu formation d'éthanoate de linalyle lors de cette synthèse ?

.....

.....

.....

- 17** RCO/REA Pour obtenir de l'éthanoate de linalyle, on chauffe à reflux le linalol avec un excès d'acide éthanoïque, en présence d'acide sulfurique. On obtient, après séparation, rinçage et séchage, l'éthanoate de linalyle. Le rendement de cette synthèse, modélisée ci-dessous, est de 5 %.



- a. Écrire l'équation de la réaction de synthèse.

.....

- b. Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

.....

- c. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Parmi les caractéristiques d'une transformation chimique proposées ci-après, indiquer celle(s) qui est (sont) modifiée(s) par ajout d'un catalyseur : la cinétique, la composition finale du mélange, le mécanisme réactionnel.

.....

Document 10 : Extrait d'une table de données de spectroscopie I.R.

Liaison	C=C	C-H	O-H	C=O cétone	C=O ester
σ (cm ⁻¹)	1 620-1 680	2 900-3 100	3 200-3 500	1 705-1 725	1 730-1 750

A. Analyse et identification d'une molécule par spectroscopie I.R.

- L'objectif des chimistes lors de l'utilisation de ce type de spectroscopie est d'identifier les groupes caractéristiques présents dans une molécule pour en déterminer ensuite la structure.
- Une liaison de valence est modélisée dans cette vidéo par un ressort qui vibre à des fréquences bien particulières en fonction des atomes impliqués dans la formation de cette liaison.
- Parmi les deux liaisons, celle qui vibre avec la fréquence la plus haute est la liaison C-O :
 - en effet, plus la masse des atomes augmente, plus la fréquence est faible, or les atomes d'oxygène possèdent une masse plus importante que ceux de carbone ;
 - par ailleurs, plus les liaisons sont fortes (énergie de liaison importante), plus les fréquences sont importantes et l'on constate que la liaison C-O possède une énergie de liaison plus importante, elle est donc plus forte.
- Le domaine des ondes I.R. (de l'ordre de 10^{14} Hz) se situe en-dessous du domaine visible (10^{15} Hz) du point de vue des fréquences utilisées.
- Le nombre d'onde est proportionnel à la fréquence de vibration des liaisons de valence car $\sigma = 1 / \lambda$ et $\lambda = c / f$ donc la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la fréquence.

6. On ne peut pas analyser un échantillon solide de 1 μg avec cette spectroscopie car d'après la vidéo il faut environ 1 mg d'échantillon pour pouvoir l'étudier. Cette masse est donc trop faible.

7. Calcul des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques utilisés :

$$500 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1} ; \text{ or } \lambda = 1 / \sigma,$$

$$\text{donc } \lambda_{\text{max}} = 1 / 500 \text{ cm} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 20,0 \mu\text{m}$$

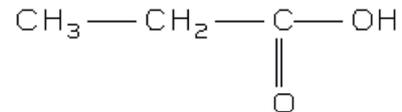
$$\text{et } \lambda_{\text{min}} = 1 / 4000 \text{ cm} = 2,500 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 2,500 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 2,500 \mu\text{m}.$$

Les rayonnements utilisés possèdent donc des longueurs d'onde comprises entre 2,500 μm et 20 μm . D'après le document 2, pour le domaine de l'infrarouge, les longueurs d'onde doivent être comprises entre 0,7 μm et 25 μm , cet intervalle comprend bien le précédent donc les longueurs d'onde utilisées font bien partie des I.R..

8. Analyse du spectre I.R. de la molécule de formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$:

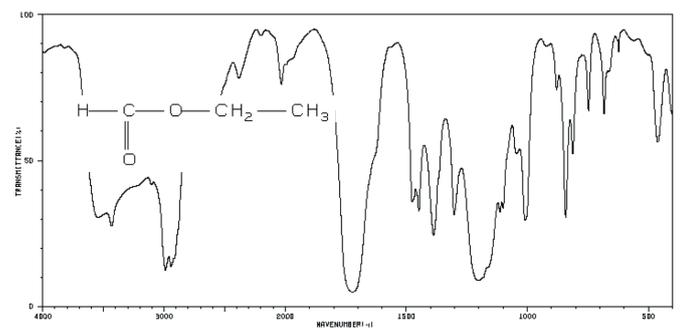
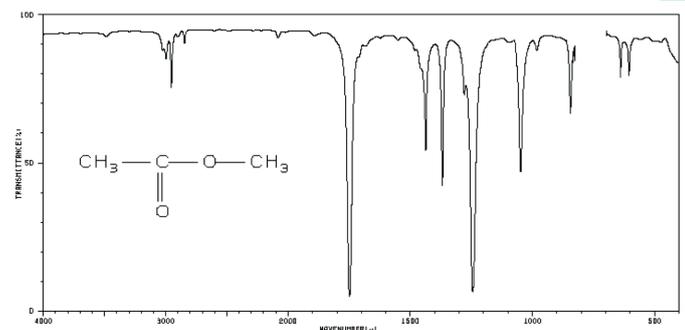
- bande σ (C=O) = 1720 cm^{-1} ;
- bande σ (O-H) = 3000 cm^{-1} .

La présence de ces deux bandes permet d'identifier un groupe carboxyle dans la molécule qui permet de déterminer qu'il s'agit de l'acide propanoïque de formule semi-développée :



9. La zone d'un spectre I.R. appelée l'empreinte digitale de la molécule est celle de nombre d'onde inférieur à 1500 cm^{-1} car ces bandes sont dues à la vibration de l'ensemble de la molécule.

10. On choisit l'éthanoate de méthyle (methyl acetate) ou le méthanoate d'éthyle (ethyl formate) et on obtient les spectres suivants :



Dans les deux cas σ (C=O ester) = 1730 cm^{-1} ;
 σ (C-O) = 1200-1230 cm^{-1} ; σ (C_{tri}-H) = 3400 cm^{-1} dans le deuxième cas seulement.

