

IDENTIFIER UN GROUPE CARACTÉRISTIQUE OU UNE ESPÈCE CHIMIQUE

Cristina Da Cruz

Objectifs Compléter les méthodes d'analyse chimique abordées en 1^{re}. Identifier un groupe caractéristique grâce à des méthodes d'analyse chimique : la spectroscopie UV-visible et l'I.R.

Terminale spécialité - Sciences physiques et chimiques **Constitution et transformation de la matière**

Thème 1 • Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques.

Partie B • Analyser un système chimique par des méthodes physiques.

Notions et contenus Spectroscopie infrarouge et UV-visible. Identification de groupes caractéristiques et d'espèces chimiques.

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

L'ANALYSE CHIMIQUE AU CŒUR DE LA SÉCURITÉ

La préoccupation de limiter les conséquences des événements accidentels ou criminels conduit les autorités à mettre en place des unités capables d'intervenir rapidement en ayant recours à des analyses sur le terrain nécessitant la mise en œuvre de moyens technologiques innovants et performants. En dehors d'événements accidentels, en cas de détournement de produits ou de processus, des actions humaines délibérées peuvent être à l'origine d'événements très meurtriers car destinés à l'être, et aux conséquences matérielles importantes.



Analyse de substances chimiques
© Futura-Sciences



Il est donc nécessaire de mettre en place des moyens efficaces de neutralisation et de décontamination des lieux pour permettre un retour à la normale et participer à la sécurité et à l'efficacité des intervenants sur le terrain (services de secours et police) par le conseil du port de tenues de protection adaptées au risque identifié. Il s'agit dans la phase de détection d'évaluer les risques radiologique, biologique et chimique par la mise en œuvre de capteurs qui répondent de manière plus ou moins spécifique en présence des substances présentes.

L'analyse et l'identification des espèces chimiques est, par conséquent, un maillon essentiel sur lequel nous allons nous attarder dans ce dossier.

POUR BIEN DÉMARRER !

- Revoir le dossier « Utilisation de la spectroscopie I.R. »

www.mediachimie.org/ressource/utilisation-de-la-spectroscopie-ir

- Compléter l'information par le visionnage de la vidéo « Spectrophotométrie IR à Transformée de Fourier » qui permet de bien visualiser l'appareillage et le mode opératoire pour réaliser l'analyse d'un échantillon par spectrométrie infrarouge (IR).

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



Document 1 : Spectrométrie UV / Visible (Ultraviolet/Visible Spectrometry)



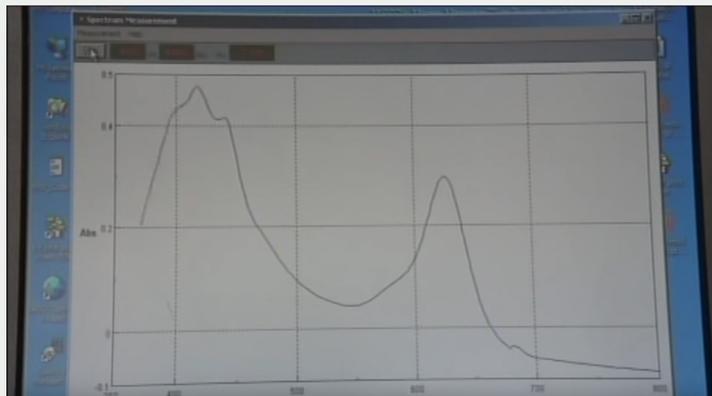
Ultraviolet visible spectrometry tells us about electronic transitions in atoms and molecules.

Vidéo de 4'52"

www.mediachimie.org/ressource/spectrometrie-uv-visible-ultravioletvisible-spectrometry



Document 2 : Spectre (extrait de la vidéo précédente) d'absorbance d'un échantillon de colorant vert



- 1 **APP** Après avoir visionné la vidéo du **Document 1**, rappeler le principe correspondant à l'absorption d'une espèce chimique.
.....
.....
- 2 **APP** Nommer l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées du spectre du **Document 2** en donnant les unités.
.....
.....
- 3 **APP** Expliquer en quoi le spectre UV-visible du **Document 2** est cohérent avec la couleur du colorant analysé.
.....
.....
.....
- 4 **APP** Donner la raison pour laquelle une cuve en plastique ne peut pas être utilisée pour analyser des espèces chimiques dans l'UV.
.....
.....

De manière générale, l'analyse chimique est basée sur un principe général commun : une action (excitation par de la lumière, par un bombardement de photons ou de particules...) est exercée sur la matière constituée d'atomes organisés en molécules et va induire une réaction au sein de la matière : vibration, rotation, excitation, ionisation, diffusion, coupure, qui est accompagnée de phénomènes (émission de photons, d'électrons), capturés par les détecteurs internes des analyseurs.

Document 3 : La spectrométrie infrarouge

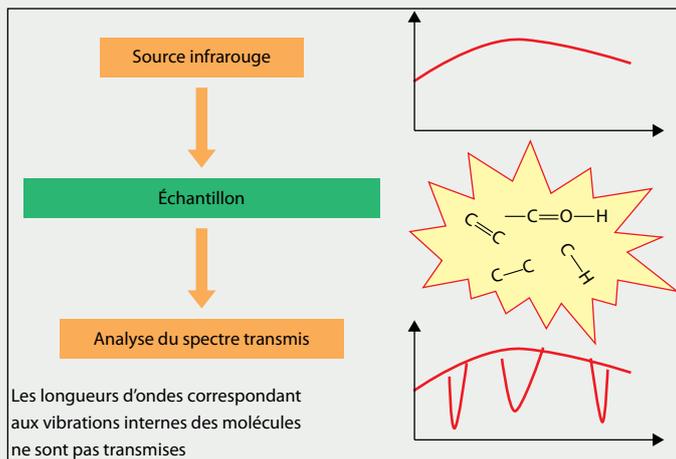
La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier consiste à analyser le spectre d'absorption dans l'infrarouge de l'échantillon, qui est directement relié aux fréquences propres de vibration des liaisons chimiques de la molécule. Cette analyse passe par une transformée de Fourier du signal brut comme intermédiaire de caractérisation.

www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p59.pdf



5 REA Chercher à quoi correspond une transformée de Fourier.

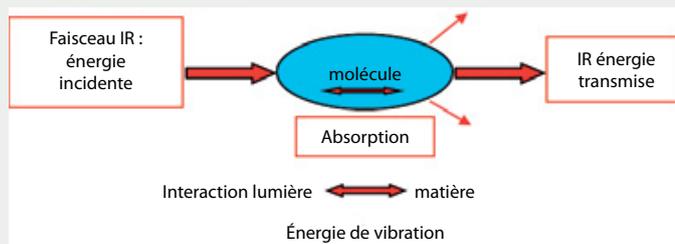
Document 4 : Schémas de principe de la spectrométrie infrarouge



www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p59.pdf



www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p251.pdf



- 6 **COM** Faire un schéma du type de vibrations internes que l'on peut imaginer pour une molécule constituée de deux atomes et qui est analysé lors de l'étude par spectroscopie I.R.

- 7 **COM** Faire une synthèse expliquant le fonctionnement de la spectroscopie I.R.

Document 5 : Matériels dans le laboratoire mobile

Les équipements permettant l'identification sont de conception analogue aux appareils et matériels de laboratoire classiques et possèdent des performances analytiques comparables tout en répondant aux exigences de portabilité requise pour des matériels de terrain. L'équipement permet de répondre à des besoins d'analyse de substances organiques et minérales dans tous types de matrice. Il comporte des matériels compacts et robustes qui doivent être peu gourmands en énergie et doivent notamment pouvoir supporter les éventuels chocs lors des déplacements du camion.

Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
(liquides et solides) – (gaz et liquides volatils)



www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p251.pdf

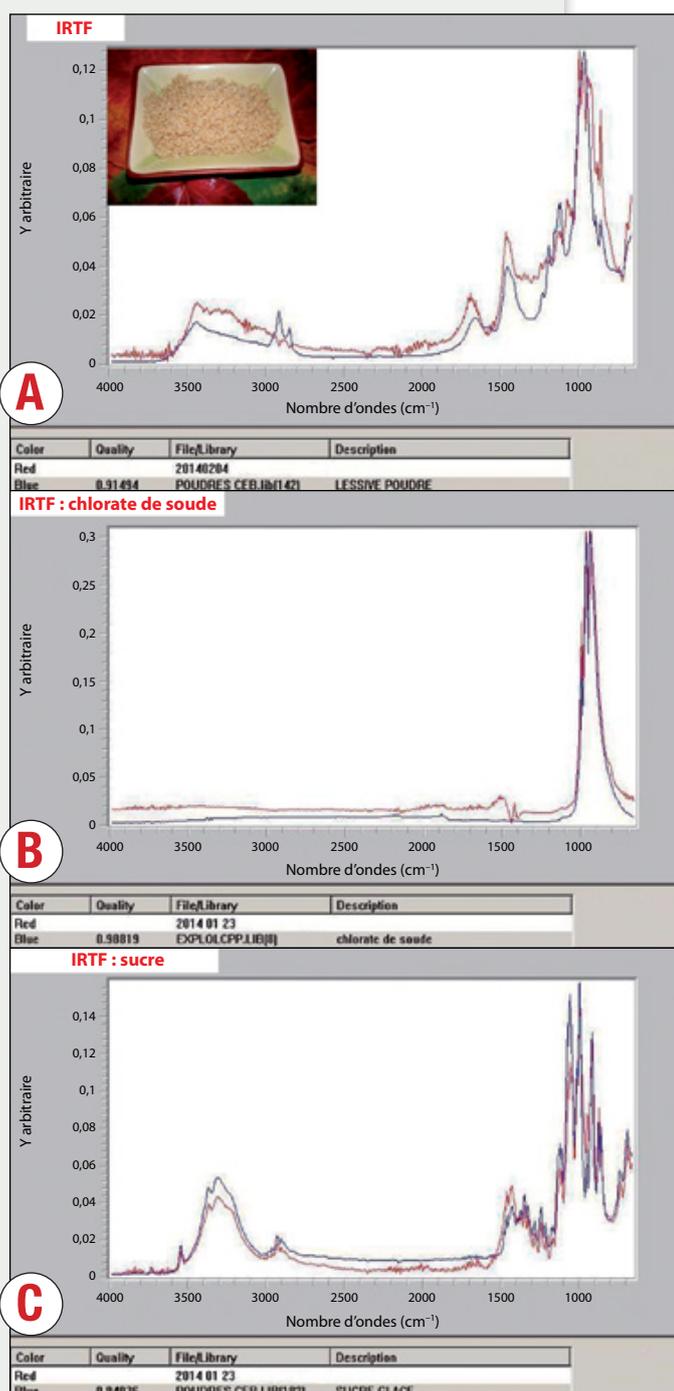


Document 6 : Exemple d'une poudre brune retrouvée dans un plat de cuisson en terre cuite lors d'une enquête de police

La poudre présente un aspect très hétérogène; à l'œil nu, la présence conjointe de particules de couleur blanche et de particules de couleur jaune est observée. Au premier abord, cette poudre présente un aspect évoquant celui du sucre cassonade. La première difficulté présentée pour une analyse terrain est la nature hétérogène de la poudre car les analyses sont effectuées de manière moyennée sur une fraction de l'échantillon.

L'analyse réalisée par IRTF sur une fraction moyenne de l'échantillon conduit à l'obtention d'un spectre (Figure A) qui présente un premier massif de pics autour de $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, un second autour de $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ et un dernier autour de $3\ 000\text{-}3\ 500\ \text{cm}^{-1}$. Une comparaison du spectre acquis (en rouge) avec les spectres de référence de la bibliothèque conduit à une première proposition d'un spectre de lessive (en bleu), qui présente des similitudes avec notre acquisition mais n'est pas complètement superposable. Afin de poursuivre les analyses, un tri manuel est réalisé sur le mélange hétérogène en constituant deux fractions, l'une composée de particules de couleur jaune et l'autre de particules de couleur blanche. Ces deux fractions sont analysées par spectrométrie IRTF (Figures B et C, respectivement).

Les spectres acquis sont en rouge et les spectres de référence d'un chlorate de soude et de sucre sont représentés en bleu.



Résultats des analyses spectrométriques du mélange de la poudre brune :

- A)** spectre IRFT de la poudre brune,
- B)** spectre IRFT de la fraction de poudre de particules de couleur jaune,
- C)** spectre IRFT de la fraction de poudre de particules de couleur blanche.



8 ANA Quelle particularité présentent ces spectres obtenus par le laboratoire mobile ?

.....

.....

9 ANA Expliquer l'analyse sur place que peuvent faire les chimistes.

.....

.....

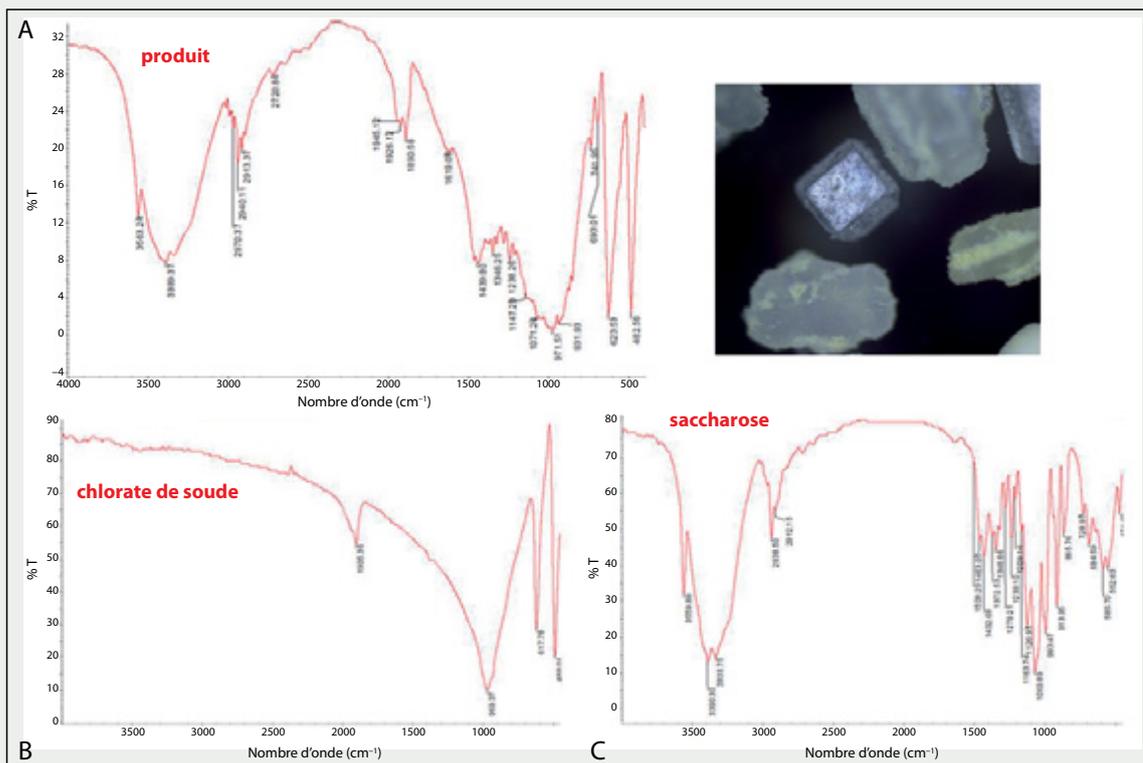
.....

10 COM Que peut-on en conclure sur la dangerosité de la poudre trouvée ?

.....

.....

Document 7 : Analyses faites au laboratoire



www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p251.pdf



11 ANA Identifier la liaison à laquelle est associée la bande vers 3400 cm^{-1} présente à la fois sur le spectre IR de la poudre et celui du saccharose. Que peut-on en déduire sur la nature du groupe caractéristique présent dans la poudre ?

.....

.....

Les prémices d'un incendie démarrent toujours par une émanation de CO/CO₂ pouvant être détectée quasiment deux fois plus vite que l'émission de fumée, on pourrait peut-être concevoir des détecteurs intelligents dans lesquels il y aurait en plus des capteurs de CO/CO₂.

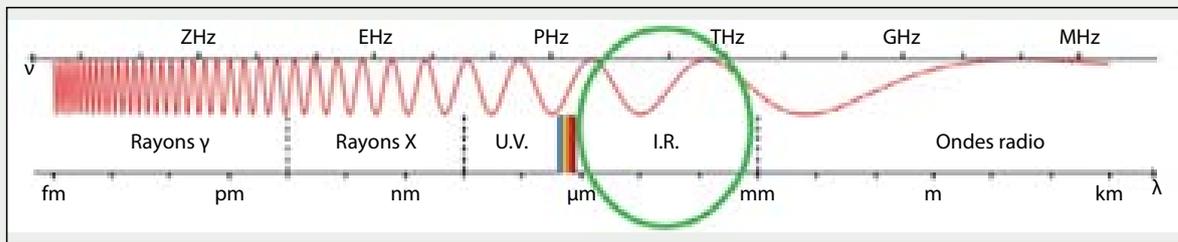
Nous allons particulièrement nous intéresser dans cette partie aux détecteurs par détection I. R.



Détecteur d'incendies

Document 8 : Molécule de dioxyde de carbone

La molécule linéaire de CO₂ possède une bande d'absorption à $\lambda = 4,25$ microns, qui résulte de l'élongation asymétrique des liaisons carbone-oxygène.



Zoom sur le domaine de l'infrarouge (entouré en vert).

www.mediachimie.org/sites/default/files/techno-inf_p217.pdf



12 REA Calculer le nombre d'onde correspondant à la bande caractéristique de la molécule de dioxyde de carbone. Quelle liaison est responsable de cette absorption ?

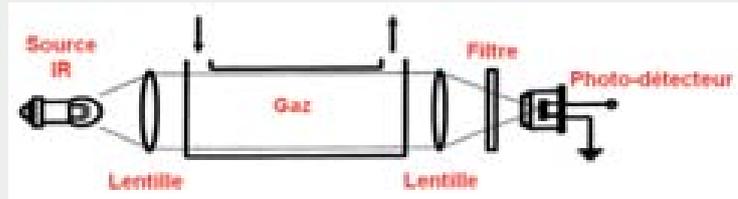
.....

.....

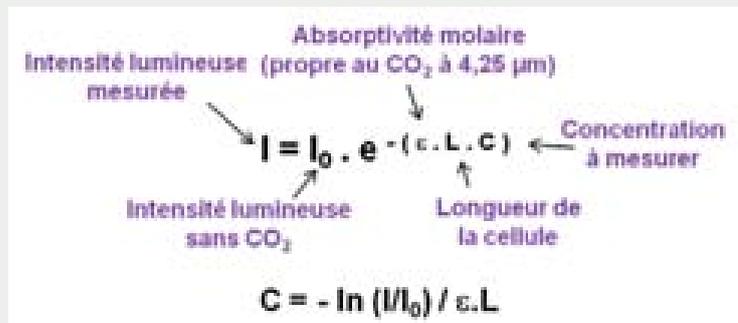
.....

Document 9 : Capteur IR à CO₂

Le gaz à analyser traverse un cylindre éclairé par une source de rayons infrarouges. Après la traversée du gaz, les rayons infrarouges traversent un filtre qui ne laisse passer que la longueur d'onde de 4,25 microns, et un photodétecteur mesure l'intensité de ce rayon. La loi de Beer-Lambert montre que l'intensité de la lumière après le filtre dépend d'une part de l'absorption molaire propre au CO₂ (qui est connue pour 4,25 microns), de la longueur de la cellule (qui ne varie pas pour un dispositif donné), et de la concentration en CO₂ dans le gaz. Par une simple mesure d'intensité relative, on peut donc déterminer la concentration en CO₂.



Structure d'un capteur à infrarouges



Loi de Beer-Lambert

Une augmentation de la pression ou de la température change l'état du gaz et influence la mesure du CO₂. On peut trouver sur un détecteur commercial la relation permettant de calculer la concentration de gaz à une température et une pression donnée :

$$\rho(t, p) = \rho(25^\circ\text{C}, 1013\text{hPa}) \times \frac{p}{1013} \times \frac{298}{(273 + t)}$$

où :

- ρ = concentration du volume de gaz [ppm ou %]
- p = pression ambiante [hPa]
- t = température ambiante [°C]



www.mediachimie.org/sites/default/files/techno-inf_p217.pdf

www.vaisala.com/sites/default/files/documents/CEN-TIA-Parameter-How-to-measure-CO2-Application-note-B211228FR-A.pdf

13 REA Le détecteur commercial identifié dans le Document 9 indique 1 000 ppm à 25 °C. Calculer l'indication qu'il doit fournir à 10 °C pour une pression ambiante de 900 hPa.

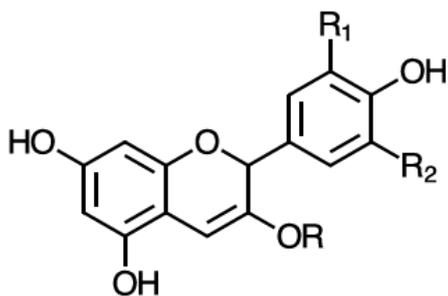
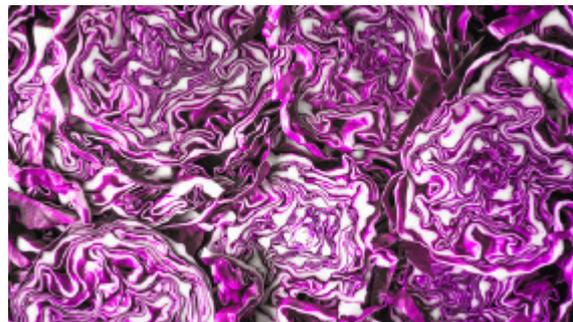
.....

.....

.....

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE : LE CHOU ROUGE SOUS TOUTES SES COULEURS

Les pigments du chou rouge sont les anthocyanes, molécules flavonoïdes, qui font elles-mêmes partie de la famille des polyphénols. Les anthocyanes sont responsables de la couleur rouge, bleu et pourpre de la majorité des fleurs et des fruits.



structure des anthocyanes

Les anthocyanes possèdent des propriétés acido-basiques ce qui leur confère la possibilité de changer de couleur en fonction du pH de la solution.

Matériels disponibles :

- chou rouge ;
- béchers ;
- acide chlorhydrique à 0,1 mol/L ;
- papier pH ou pH-mètre ;
- spectrophotomètre et cuves.

Après avoir découpé quelques feuilles de chou rouge, les placer dans l'eau et faire bouillir l'ensemble quelques minutes.

Filter le mélange, récupérer le filtrat et le laisser revenir à température ambiante.

À partir de ce filtrat, réaliser une solution à pH = 2.

14 REA Noter le protocole utilisé pour réaliser la solution de chou rouge à pH = 2.

.....

.....

.....

Réaliser le spectre UV-visible de la solution ainsi obtenue.

15 REA À l'aide d'un tableur, tracer le spectre UV-visible ainsi obtenu.

16 ANA Que peut-on déduire de la courbe quant à la couleur de la solution ?

Données :

Couleur	violet	bleu	vert	jaune	orange	rouge
Longueur d'onde (nm)	380-445	445-520	520-565	565-590	590-625	625-740

.....

.....

.....

.....

Tout comme le chou rouge, les hortensias possèdent des couleurs variées liées à la présence d'anthocyanes dans les pétales. La couleur violette est due à une molécule que l'on notera HA. HA peut appartenir à deux couples H_2A^+ / HA de $pK_{a1} = 4,3$ et HA / A^- de $pK_{a2} = 7$.

L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.



Hortensias © Futura-Sciences

17 RCO Quel est le qualificatif d'une espèce comme HA qui participe à deux couples acide-base ?

.....

.....

18 ANA Par similarité avec les résultats obtenus avec le chou rouge, en assimilant que la couleur de la solution préparée est due à la même espèce chimique, expliquer pourquoi les résultats de la manipulation sont cohérents.

.....

.....

.....

.....

Pour aller plus loin

- **La bioluminescence, une lumière venue de la mer prête à révolutionner la ville de demain**

www.mediachimie.org/sites/default/files/Ville_p107.pdf



- **Lumière et couleurs (vidéo de 58'22")**
Les sources d'éclairage bioluminescentes représentent une innovation de rupture car elles peuvent révolutionner le paysage urbain.

www.mediachimie.org/ressource/lumiere-et-couleurs



- **Analyse des spectres IR et RMN d'une molécule**
La couleur est une sensation physiologique qui transforme la lumière reçue par l'œil en un influx nerveux transmis au cerveau. Cette vidéo balaye les notions de lumières et de couleurs en alliant expériences et explications théoriques.

www.mediachimie.org/ressource/analyse-des-spectres-ir-et-rmn-dune-molécule



- **L'analyse chimique au service du sport**

www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_sport_157.pdf



- **Comment, à partir d'un insecte, peut-on obtenir une teinture ?**

www.mediachimie.org/ressource/les-insectes-voient-rouge



- **La photoluminescence**

www.mediachimie.org/sites/default/files/LYC-04_photoluminescence_medicine.pdf



- **Utilisation de la IRTF en œnologie**

www.vignevin-occitanie.com/fiches-pratiques/linfra-rouge-a-transformee-de-fourrier-ou-irtf



1. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique est envoyé sur une molécule, l'énergie correspondant à la transition entre deux niveaux énergétiques de la molécule est absorbée et la molécule devient alors excitée. Les espèces chimiques qui absorbent dans la région du visible sont colorées, celles absorbant uniquement dans l'UV ne sont pas colorées.

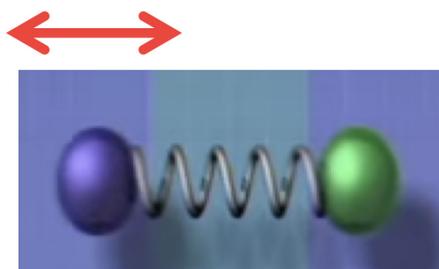
2. L'axe des abscisses correspond à la longueur d'onde en nm et l'axe des ordonnées à l'absorbance sans unité.

3. L'espèce chimique absorbe les rayonnements orange et bleu, donc elle apparaît de la couleur complémentaire le vert.

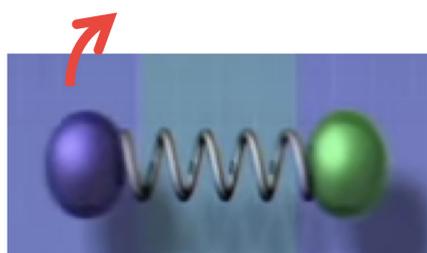
4. Une cuve en plastique ne peut pas être utilisée pour analyser des espèces chimiques dans l'UV car elle absorbe une partie des radiations alors que le verre n'absorbe pas.

5. Une transformée de Fourier est une opération qui permet de représenter en fréquence (développement sur une base d'exponentielles) des signaux qui ne sont pas périodiques.

6.



élongation



flexion

7. Ainsi, l'énergie infrarouge est absorbée par la molécule et provoque des vibrations. Les rayonnements émis par la matière sont détectés et permettent l'obtention de spectres caractéristiques des molécules et des atomes présents. Ces spectres, qui sont l'empreinte identitaire de la matière analysée et des molécules qui la composent, sont comparés aux références des bibliothèques de spectres de référence intégrés dans chacun des appareils.

8. Les spectres sont inversés, les bandes sont vers le haut au lieu d'être vers le bas, c'est donc l'absorbance et non la transmission qui correspond à l'axe des ordonnées.

9. Les spectres acquis (en rouge) montrent une parfaite cohérence avec les spectres de référence d'un chlorate de soude (massifs à $1\,000\text{ cm}^{-1}$) pour les particules jaunes et avec la référence sucre (massifs à 150 et $3\,000\text{--}3\,500\text{ cm}^{-1}$) pour les particules de couleur blanche. La poudre brune découverte dans le plat à four en terre cuite serait donc un mélange constitué de chlorate de sodium et de sucre. Ce mélange constitue effectivement un mélange explosif artisanal peu sensible.

10. Le risque explosif a donc pu être rapidement évalué sur le terrain et écarté, le produit peut donc être manipulé sans danger.

11. La bande est caractéristique de la liaison O-H qui correspond au groupe caractéristique hydroxyle.

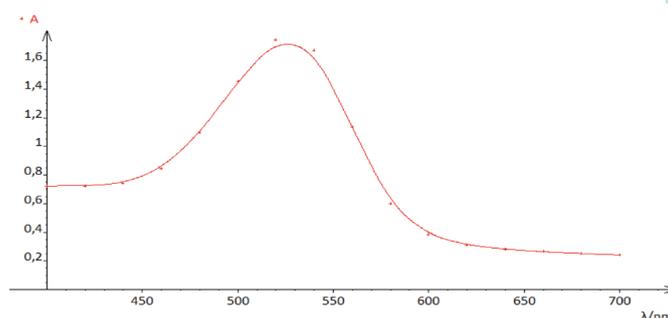
12. La liaison responsable de cette absorption est la liaison C=O.

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4,25 \times 10^{-4}} = 2,35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$13. \rho = \frac{1000 \times 900 \times 298}{1013 \times (273 + 10)} = 936 \text{ ppm}$$

14. Ajouter quelques mL d'acide chlorhydrique jusqu'à obtention d'un pH de 2 mesuré à l'aide du papier pH.

15.



16. On obtient un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde de 525 nm. La couleur absorbée par la solution est donc le vert clair, elle apparaîtra donc de la couleur complémentaire soit le rouge violacé.

17. Il s'agit d'un ampholyte, acide dans un couple et base dans un autre.

18. L'espèce H_2A^+ est rouge, elle serait donc prédominante dans la solution. D'après la réalisation de la solution pH = 2 donc $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$, il est donc cohérent que pour cette valeur de pH ce soit l'acide qui prédomine.