

ANALYSE CHIMIQUE.

Exercice 1

- 1- Définir l'analyse chimique ?
- 2- Enumérer les différentes étapes d'une analyse chimique et expliquer chaque étape ?
- 3- Donner les différents critères de choix d'une méthode d'analyse et expliquer ?

Exercice 2

- 1- Donner un exemple d'un article de recherche scientifique en chimie et essayer de l'interpréter ?
- 2- En utilisant la base de données « spectral database for organic compound, SDBS » rechercher les différents spectres (UV-vis, IR, RMN, SM...) d'un composé organique qq ?

[Lien :https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

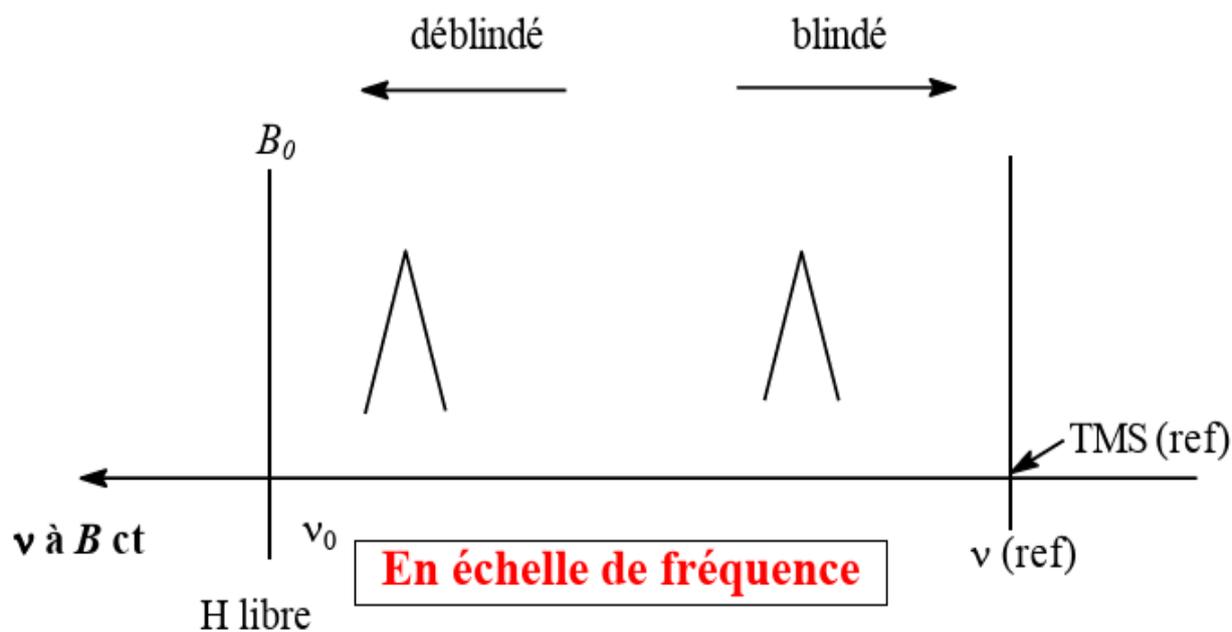
- 3- Quels sont les paramètres physico-chimiques des composés suivants : Octane, Acetic acid, Aniline, Caffeine, En utilisant le CRC handbook of chemistry and physics ?

[Lien : https://drive.google.com/file/d/1Mq1LMkgxpZ4_YHuXswKXd8rj6Jx1GONJ/view?usp=sharing](https://drive.google.com/file/d/1Mq1LMkgxpZ4_YHuXswKXd8rj6Jx1GONJ/view?usp=sharing)

SPECTROSCOPIE RMN

LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE

- 1- Les groupes électro-donneurs augmentent la densité électronique autour de H et exaltent le blindage.
- 2- Les groupes électro-attracteurs diminuent la densité électronique autour de H et provoquent le déblindage.



- 3- Le TMS présente 12 atomes d'hydrogène équivalents, blindés par rapport à la plupart des atomes d'hydrogène des autres composés organiques, d'où son signal sur la droite.

Pour le TMS $\delta = 0$.

Dans la pratique δ est compris entre 0 et 14.

Un environnement attracteur déblindé : δ élevé.

Un environnement donneur blindé : δ petit.

Tableau n°1 : hydrocarbures saturés.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Méthane CH_4	0,23
Alkyle primaire R-CH_3	0,8 - 1,0
Alkyle secondaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}_2$	1,2 - 1,4
Alkyle tertiaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CH}$	1,4 - 1,7

On retiendra :

$\delta (\text{CH}_3) < \delta (\text{CH}_2) < \delta (\text{CH})$
valeurs de δ proches de 1 ppm

Tableau n°2 : hydrocarbures insaturés.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Alcène terminal $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6 - 5,0
Alcène non terminal $\text{R}_2\text{C}=\text{C HR}'$	5,2 - 5,7
Alcyne vrai $\text{RC}\equiv\text{CH}$	1,7 - 3,1
Allylique $\text{R}_2\text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R}' \end{matrix}$	1,6 - 1,9

On retiendra :

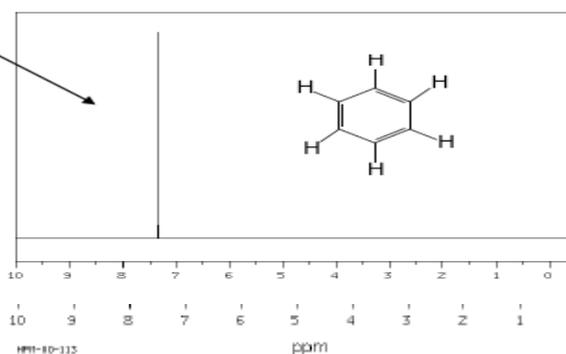
Les protons éthyléniques sont très déblindés (phénomène dû à la présence de la double liaison qui modifie fortement le champ magnétique ressenti).

Tableau n°3 : présence de cycle aromatique et conséquence.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Benzylique ArCH_2R	2,2 - 2,5
Aromatique ArH	6,0 - 9,5

Spectre du benzène

$\delta (\text{H-Ar})$ voisin de 7



On retiendra :

Les protons aromatiques sont très déblindés.

Tableau n°4 : présence d'hétéroatomes électronégatifs.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Chloroalcane RCH_2Cl	3,6 - 3,8
Bromoalcane RCH_2Br	3,4 - 3,6
Iodoalcane RCH_2I	3,1 - 3,3
Éther RCH_2OR'	3,3 - 3,9
H en α du groupe alcool RCH_2OH	3,3 - 4,0
Cétone $RCOCH_3$	2,1 - 2,6
Aldéhyde $RCOH$	9,5 - 9,6
Acide carboxylique $RCOOH$	environ 13

On retiendra :

Les atomes H sont **déblindés** ($\delta \gg 1$)
si l'atome C qui les porte, **est lié à un atome électronégatif**.
 On remarque que le H des aldéhydes et des acides carboxyliques sont les plus déblindés (δ de 9 à 13).

Tableau n°5 : les alcools et les amines.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
H du groupe alcool ROH	variable⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0 suivant R pic peu net
H du groupe amine RNH_2	suivant R pic peu net variable⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0

⁽¹⁾ cette valeur variable est due à la possibilité qu'a ce H, à faire des liaisons hydrogène.

On retiendra :

On en déduit que les H de OH ou NH₂ ne s'attribuent pas en raisonnant sur le déplacement.

Tableau n°6 : influence de l'électronégativité d'un substituant sur les H d'un groupement méthyle.

CH ₃ Z	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₃ H
Électronégativité de Z	4,0	3,4	3,2	3,0	2,7	2,2
δ des H du groupe CH₃ en ppm	4,26	3,40	3,05	2,68	2,16	0,23

On retiendra :

Plus l'électronégativité de Z augmente, plus le proton est déblindé.

Tableau n°7 : effets cumulatifs de plusieurs substituants.

	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
δ/ppm	3,05	5,30	7,27

Tableau n°8 : influence de la distance par rapport au groupement électroattracteur sur le déplacement.

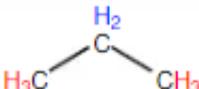
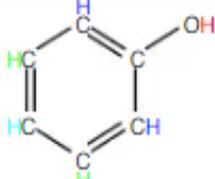
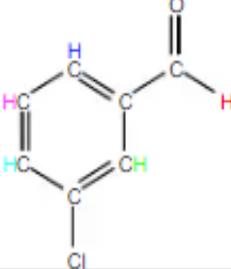
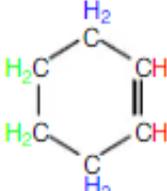
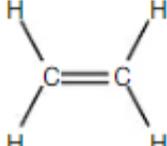
	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —Br			(CH ₃) ₂ CH—I	
δ/ppm	1,06	1,81	3,47	1,89	4,24

On retiendra :

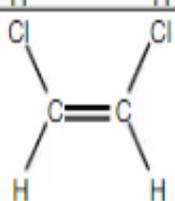
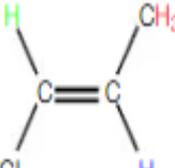
L'effet de déblindage dû à la présence de groupe électroattracteur **diminue rapidement lorsque la distance augmente** par rapport au carbone qui le porte.

Exemples : RMN.

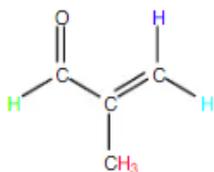
1- Protons équivalents.

Ethane		1 groupe de protons
Propane		2 groupes de protons
Hydroxybenzène		4 groupes de protons
3-chlorophénylméthanal		5 groupes de protons
Cyclohexène		3 groupes de protons
Ethène		1 groupe de protons

Attention....

(Z)-1,2-dichloroéthène		1 groupe de protons
(E)-1-chloropropène		3 groupes de protons

2- Spectres RMN.

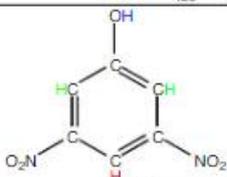
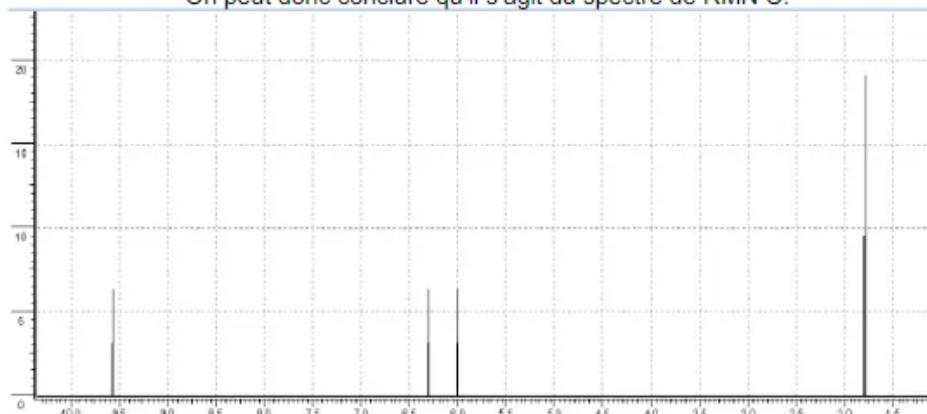


Cette molécule présente 4 groupes de protons équivalents, donc le spectre de RMN contiendra 4 signaux.

Le proton de la fonction aldéhyde (-H) a un déplacement caractéristique à 9,5-10 ppm.

Les deux protons éthyléniques (-H et -H) ont des déplacements chimiques caractéristiques à 4,5-6,5 ppm.

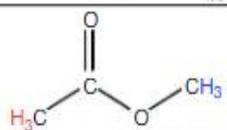
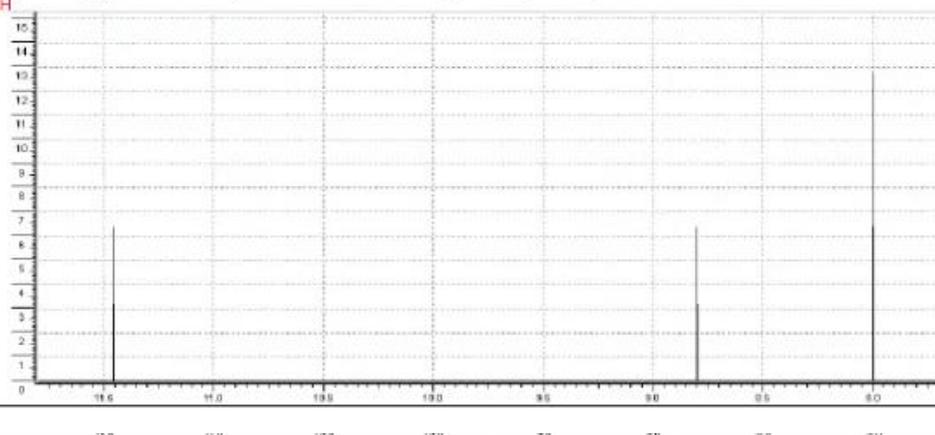
On peut donc conclure qu'il s'agit du spectre de RMN C.



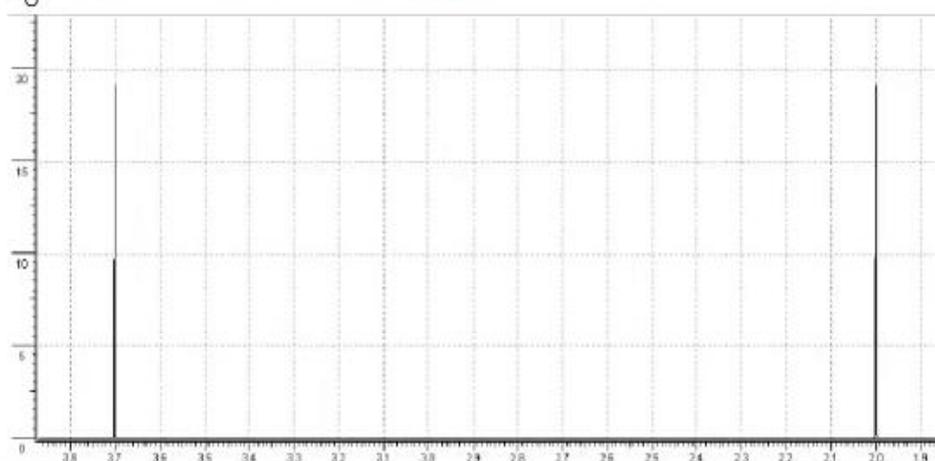
Cette molécule présente 3 groupes de protons équivalents, donc le spectre de RMN sera composé de 3 signaux.

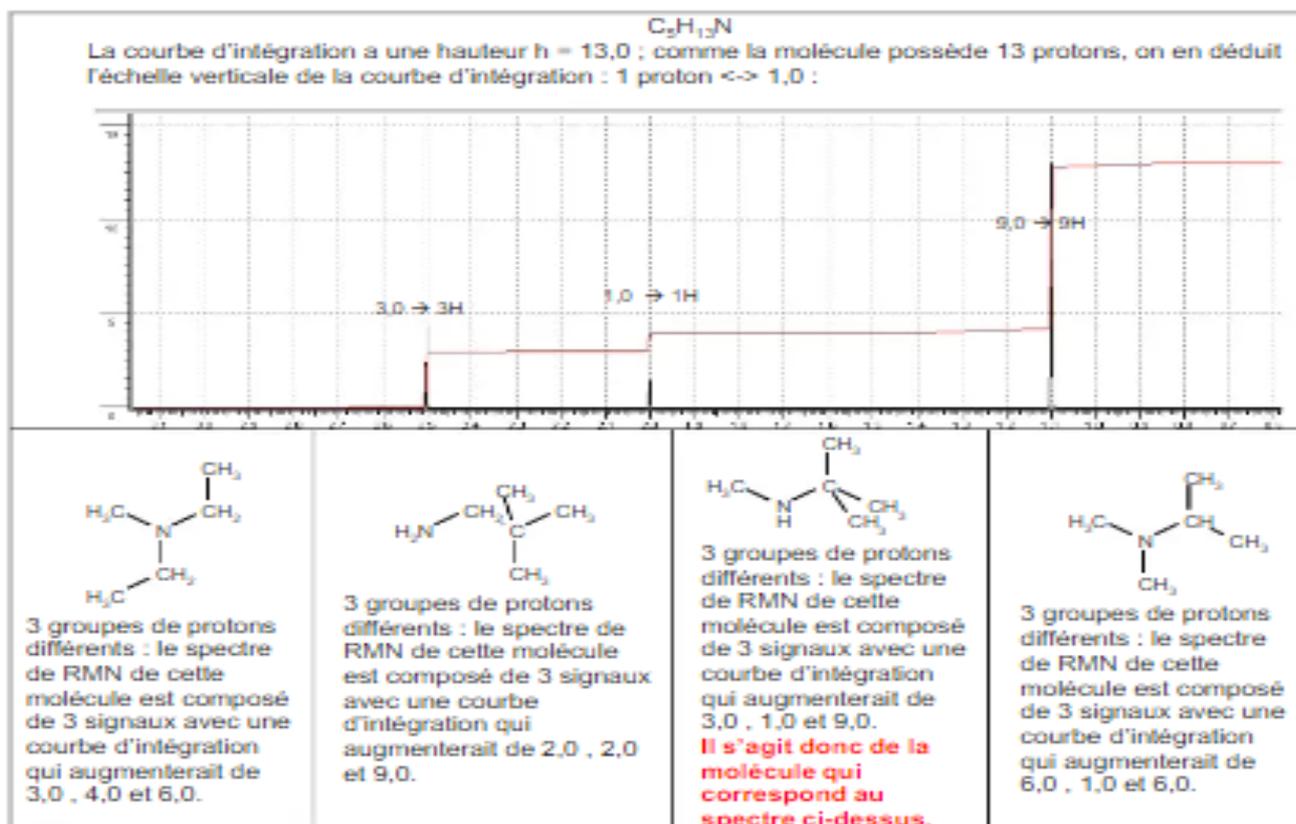
Les protons du cycle benzénique (-H et -H) ont un déplacement caractéristique à 6,5-8 ppm.

On peut donc conclure qu'il s'agit du spectre de RMN A.



Cette molécule présente 2 groupes de protons équivalents, donc le spectre de RMN sera composé de 2 signaux.



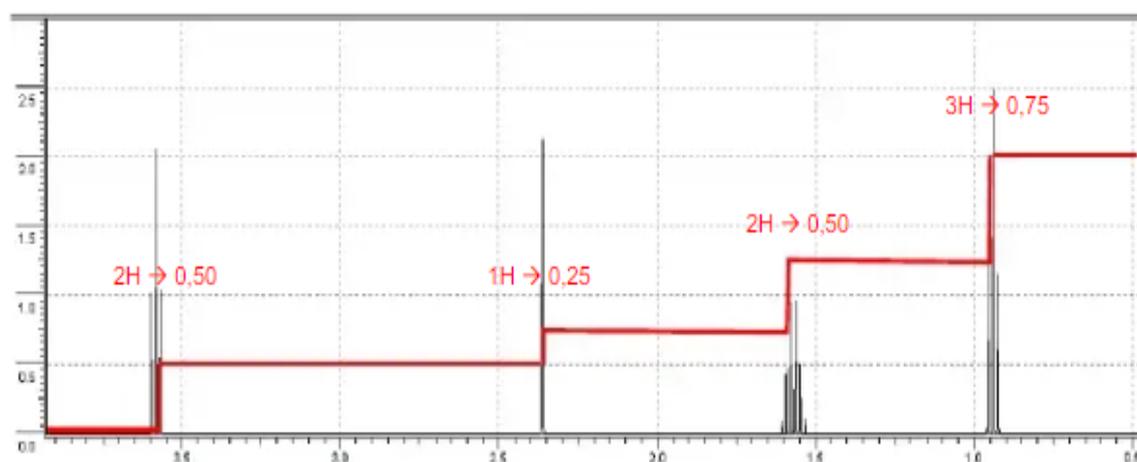


3- Notion de couplage.

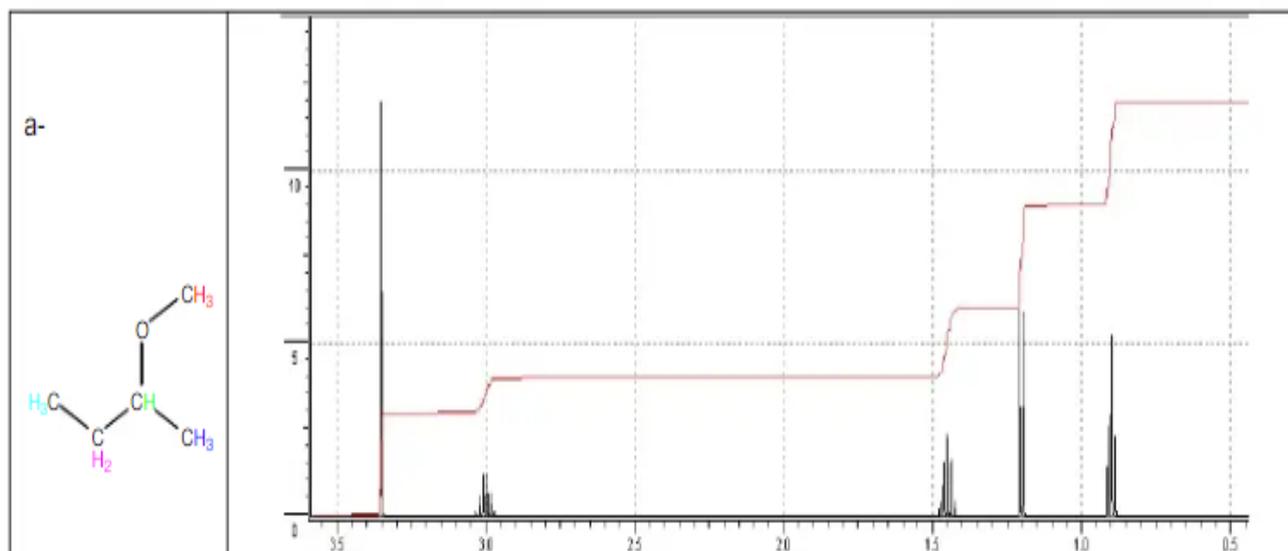
a- Remplir le tableau suivant : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ Cette molécule est constituée de 8 protons.

Groupe de protons équivalents	Nombre de voisins	Multiplicité	Déplacement chimique (ppm)
CH_3-	2	triplet (2 + 1)	0,9
$-CH_2-$	5 (3 + 2)	sextuplet (5 + 1)	1,6
$-CH_2-$	2	triplet (2 + 1)	3,6
$-OH$	0	singulet (0 + 1)	2,4

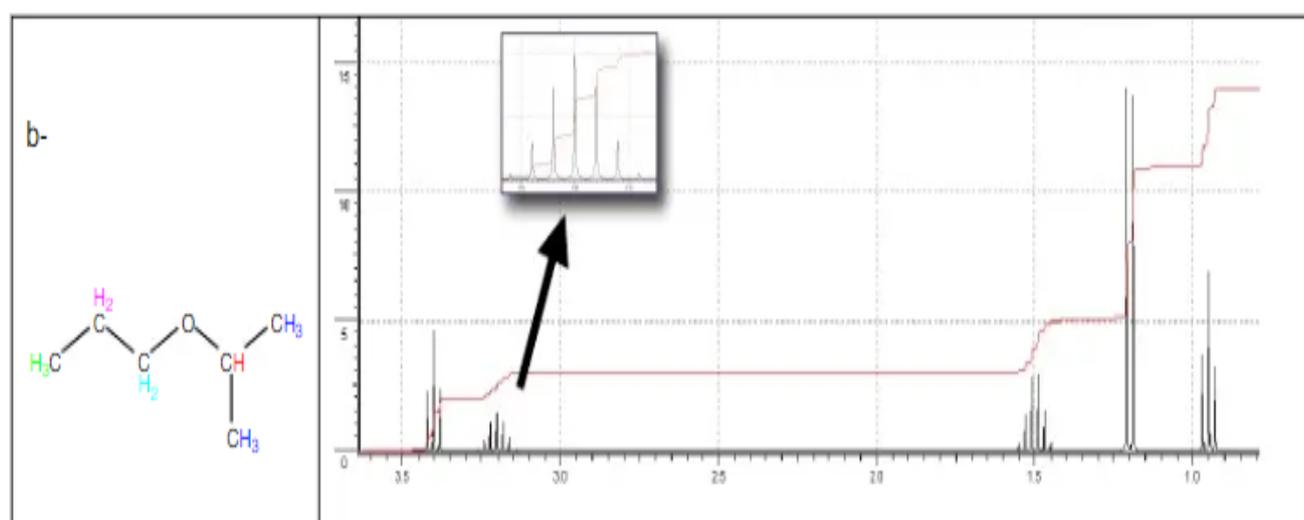
b- En prenant pour échelle verticale : 1 proton \leftrightarrow 0,25



4- Analyse qualitative.

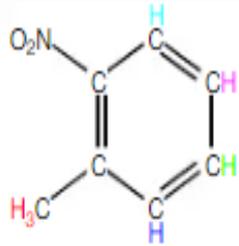
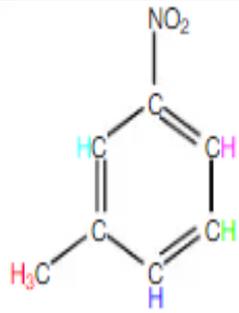
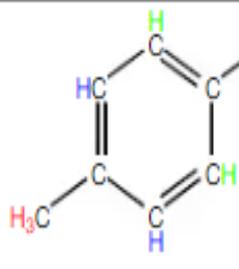


Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité	Nombre de voisins (multiplicité -1)	Groupe de protons équivalents
3,35	3 H	singulet	0	-CH ₃
3,00	1 H	sextuplet	5	-CH-
1,45	2 H	quintuplet	4	-CH ₂ -
1,20	3 H	doublet	1	-CH ₃
0,90	3 H	triplet	2	-CH ₃



Déplacement chimique (ppm)	Intégration	Multiplicité	Nombre de voisins	Groupe de protons équivalents
3,40	2 H	triplet	2	-CH ₂ -
3,20	1 H	heptuplet	6	-CH-
1,50	2 H	sextuplet	5	-CH ₂ -
1,20	6 H	doublet	1	2 x -CH ₃
0,95	3 H	triplet	2	-CH ₃

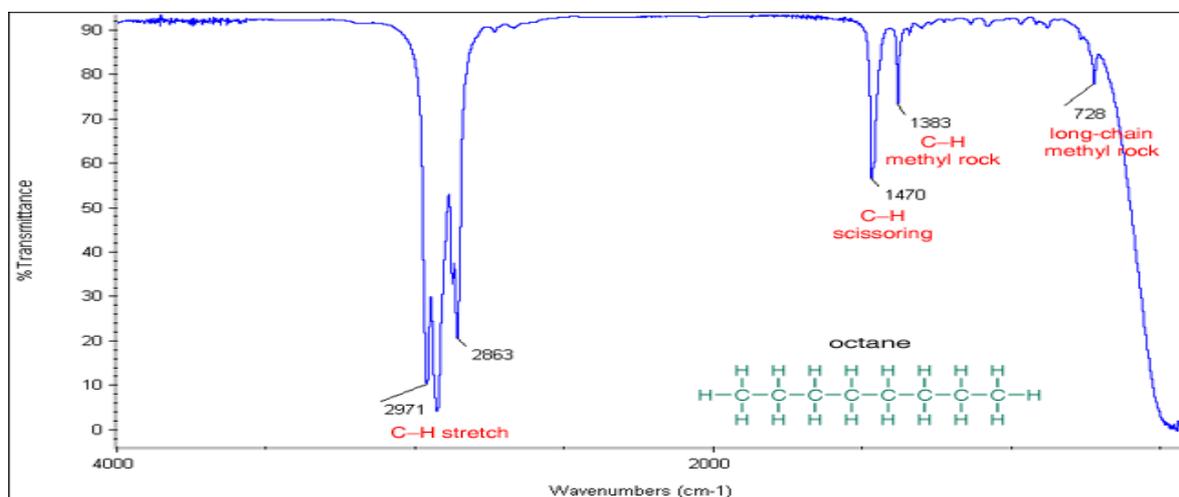
Nitration du toluène.

 <p><i>2-nitrotoluène</i></p>	<p>Le spectre de RMN du 2-nitrotoluène présentera 5 signaux :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">Groupe de protons équivalents</th> <th style="width: 25%;">Intégration</th> <th style="width: 25%;">Nombre de voisins</th> <th style="width: 25%;">Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-CH₃</td> <td>3 H</td> <td>0</td> <td>singulet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>2</td> <td>triplet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>2</td> <td>triplet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> </tbody> </table>	Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité	-CH ₃	3 H	0	singulet	-CH-	1 H	1	doublet	-CH-	1 H	2	triplet	-CH-	1 H	2	triplet	-CH-	1 H	1	doublet
Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité																						
-CH ₃	3 H	0	singulet																						
-CH-	1 H	1	doublet																						
-CH-	1 H	2	triplet																						
-CH-	1 H	2	triplet																						
-CH-	1 H	1	doublet																						
 <p><i>3-nitrotoluène</i></p>	<p>Le spectre de RMN du 3-nitrotoluène présentera 5 signaux :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">Groupe de protons équivalents</th> <th style="width: 25%;">Intégration</th> <th style="width: 25%;">Nombre de voisins</th> <th style="width: 25%;">Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-CH₃</td> <td>3 H</td> <td>0</td> <td>singulet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>2</td> <td>triplet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>1 H</td> <td>0</td> <td>singulet</td> </tr> </tbody> </table>	Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité	-CH ₃	3 H	0	singulet	-CH-	1 H	1	doublet	-CH-	1 H	2	triplet	-CH-	1 H	1	doublet	-CH-	1 H	0	singulet
Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité																						
-CH ₃	3 H	0	singulet																						
-CH-	1 H	1	doublet																						
-CH-	1 H	2	triplet																						
-CH-	1 H	1	doublet																						
-CH-	1 H	0	singulet																						
 <p><i>4-nitrotoluène</i></p>	<p>Le spectre de RMN du 4-nitrotoluène présentera 3 signaux :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">Groupe de protons équivalents</th> <th style="width: 25%;">Intégration</th> <th style="width: 25%;">Nombre de voisins</th> <th style="width: 25%;">Multiplicité</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-CH₃</td> <td>3 H</td> <td>0</td> <td>singulet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>2 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> <tr> <td>-CH-</td> <td>2 H</td> <td>1</td> <td>doublet</td> </tr> </tbody> </table>	Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité	-CH ₃	3 H	0	singulet	-CH-	2 H	1	doublet	-CH-	2 H	1	doublet								
Groupe de protons équivalents	Intégration	Nombre de voisins	Multiplicité																						
-CH ₃	3 H	0	singulet																						
-CH-	2 H	1	doublet																						
-CH-	2 H	1	doublet																						

SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE.

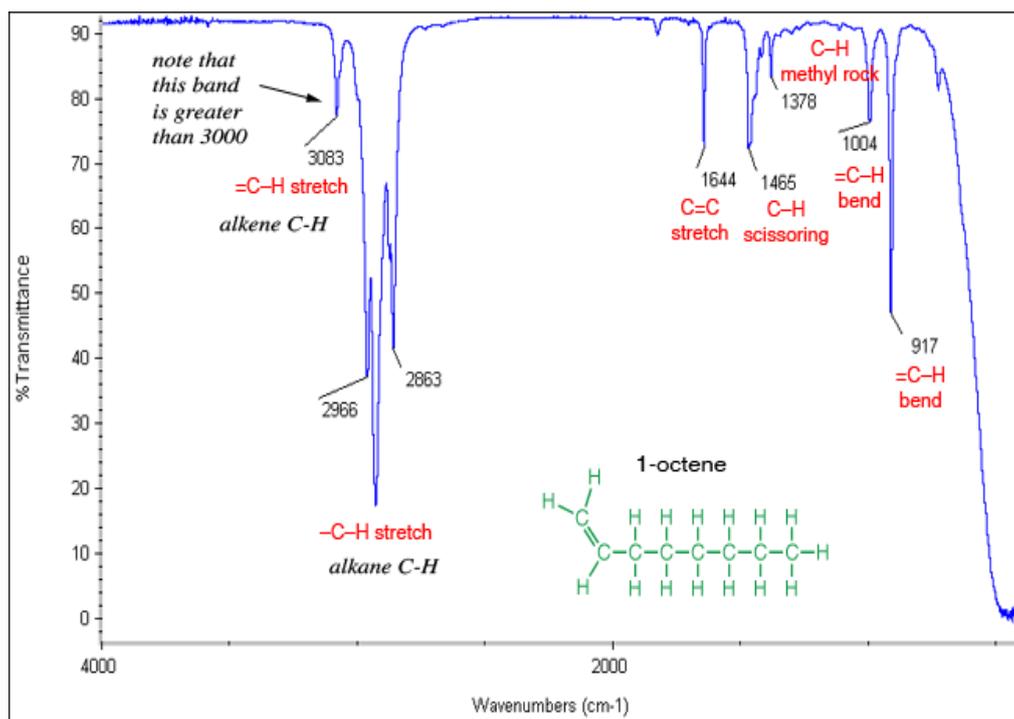
1- Alcanes : Spectre IR de l'octane.

Le spectre IR de l'octane est présenté ci-dessous : On note les bandes fortes dans la région 3000-2850 cm^{-1} dues à l'étirement (l'élongation) C-H. Le spectre montre trois bandes caractéristiques de déformation C-H : cisaillement (1470 cm^{-1}), balancement méthylique (1383 cm^{-1}) et un autre balancement méthylique de la longue chaîne (728 cm^{-1}).



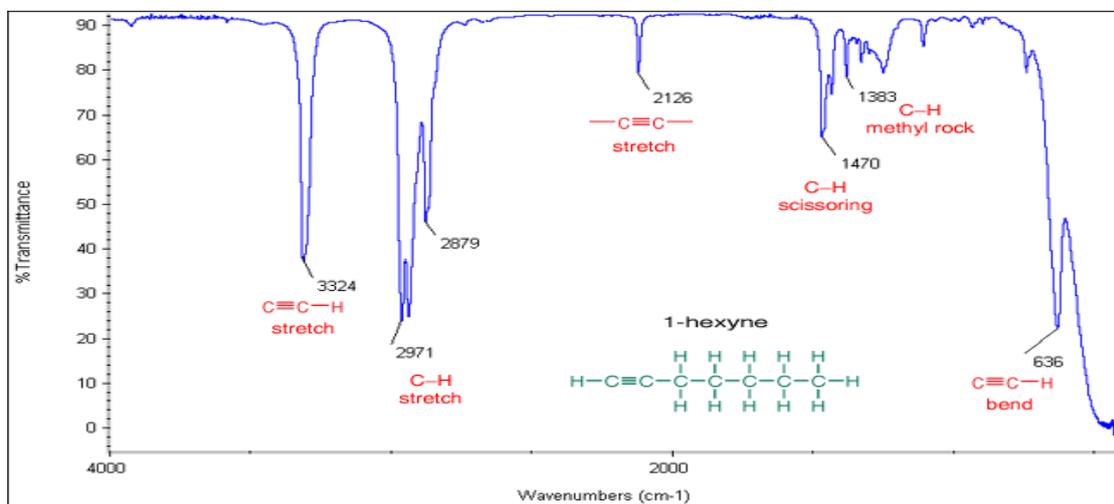
2- Alcènes : Spectre IR de 1- octene.

Le spectre IR du 1-octène est présenté ci-dessous. On note la bande supérieure à 3000 cm^{-1} pour l'étirement =C-H et les nombreuses bandes inférieures à 3000 cm^{-1} pour l'étirement -C-H (alcanes). La bande d'étirement C=C est à 1644 cm^{-1} . Les bandes pour le cisaillement C-H (1465) et la roche méthylique (1378) sont marquées sur ce spectre ; dans l'analyse IR de routine, ces bandes ne sont pas spécifiques à un alcène et ne sont généralement pas notées car elles sont présentes dans presque toutes les molécules organiques (et elles se trouvent dans la région des empreintes digitales). Les bandes à 917 cm^{-1} et 1044 cm^{-1} sont attribuées aux déformations =CH.



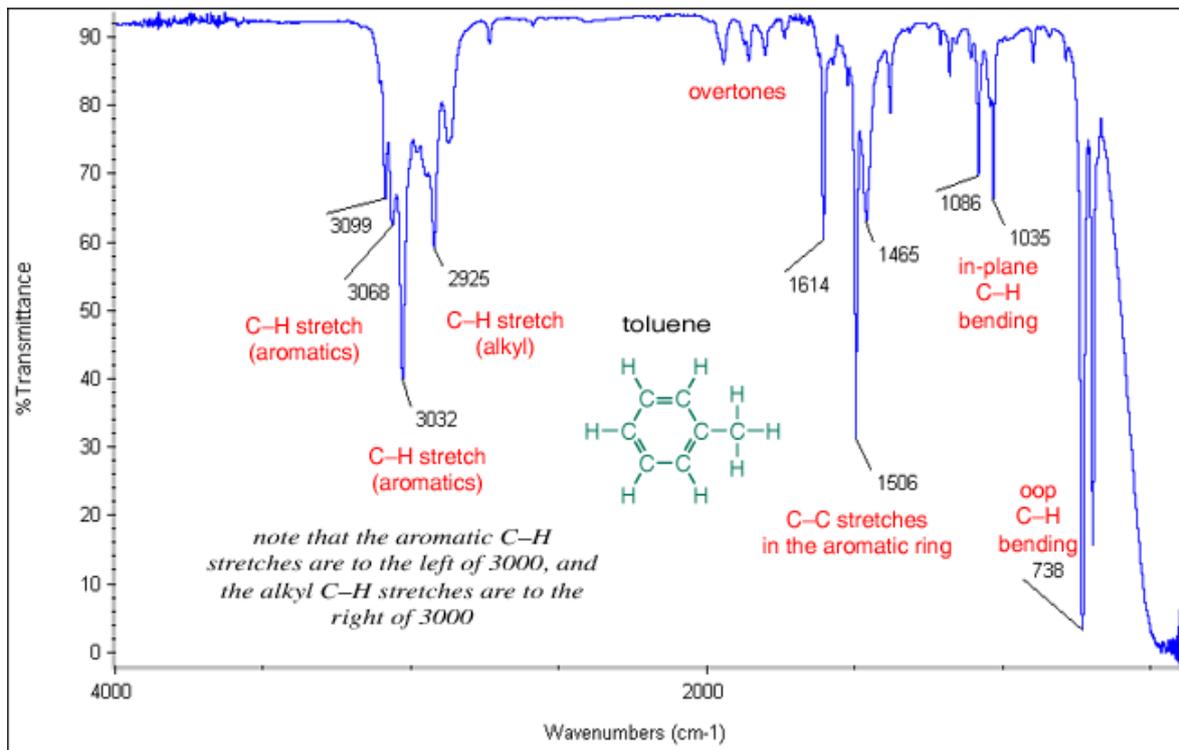
3- Alcyne : Spectre IR de l'hexyne.

Le spectre du 1-hexyne, un alcyne terminal, est présenté ci-dessous. Notez l'étirement C-H de la liaison C-H adjacente à la triple liaison carbone-carbone (3324 cm^{-1}), l'étirement de la triple liaison carbone-carbone (2126 cm^{-1}) et la courbure C-H de la liaison C-H adjacente à la triple liaison carbone-carbone (636 cm^{-1}). Les autres bandes notées sont l'étirement C-H, le cisaillement et les bandes de balancement méthylique des parties alcanes de la molécule.



4- Aromatiques : Toluène.

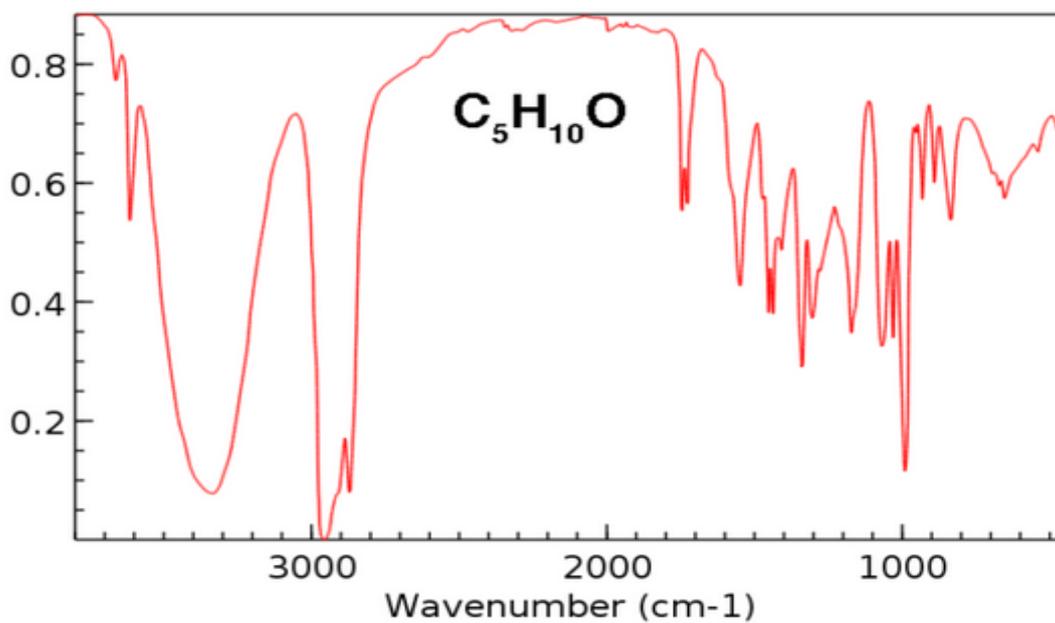
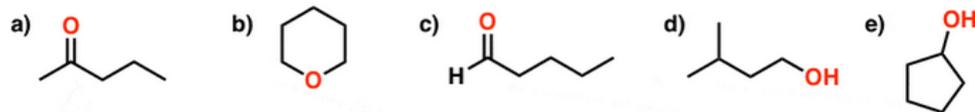
Le spectre du toluène est présenté ci-dessous. Notez les élongations =C-H des aromatiques (3099, 3068, 3032) et les élongations -C-H du groupe alkyle (méthyle) (2925 est le seul marqué). Les harmoniques caractéristiques sont visibles d'environ 2000 à 1665. Notez également les élongations carbone-carbone dans le cycle aromatique (1614, 1506, 1465), la déformation C-H dans le plan (1086, 1035) et le groupe C-H (738).



Spectroscopic IR : Exemples.

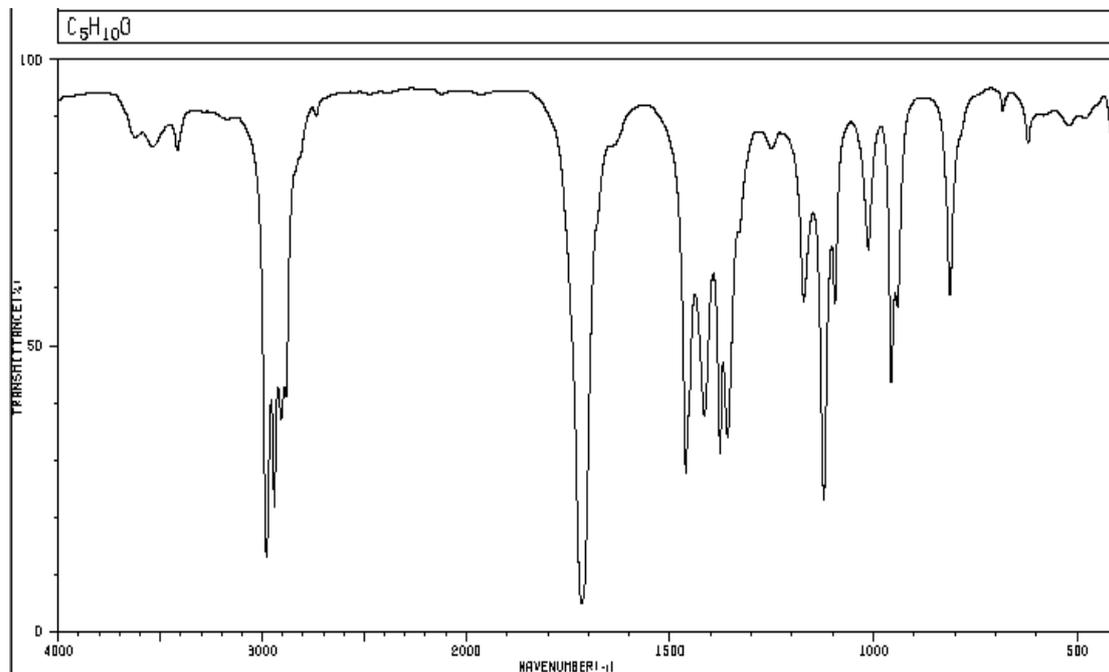
Exemple 1 :

Molécule inconnue de formule moléculaire C₅H₁₀O. Laquelle de ces cinq molécules est-elle la plus susceptible d'être ?



Exemple2:

Prédire les structures possibles du spectre ci-dessous (formule brute = $C_5H_{10}O$)



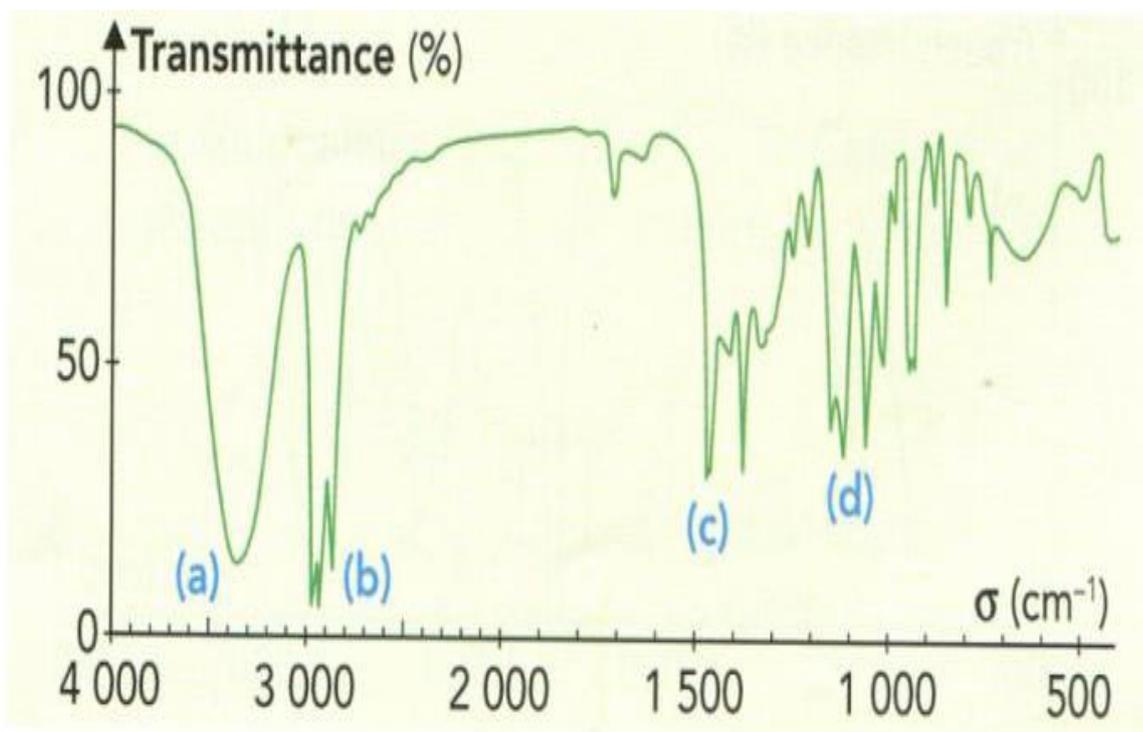
Exemple3:

Un extrait du spectre infrarouge de l'hexane-2-ol est donné ci-dessous.

1) Écrire la formule semi-développée de l'hexane-2-ol.

En déduire le groupe caractéristique et la fonction chimique de ce composé.

2) Identifier ensuite les bandes d'absorption notées (a), (b), (c) et (d).

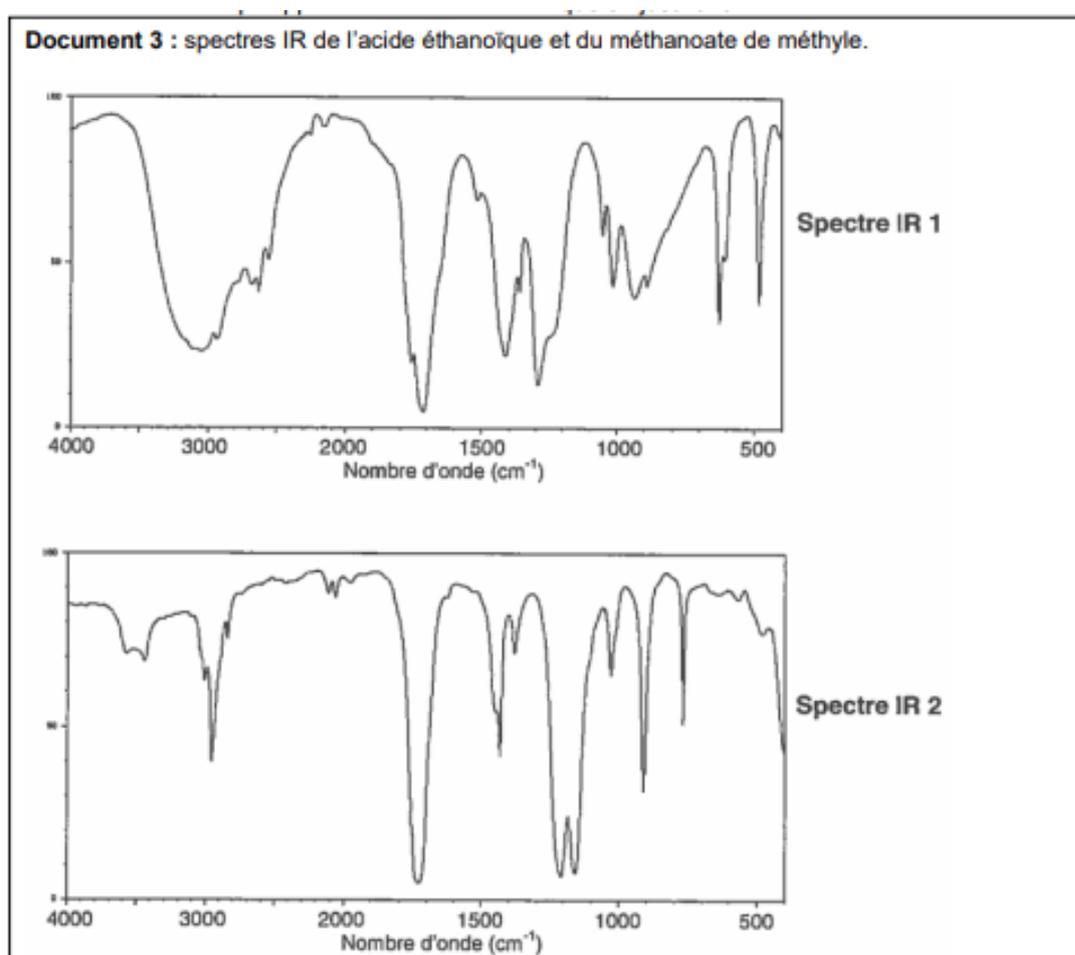


Exercices : Interprétation des spectres IR.

Exercice 1 :

Spectre IR de la molécule d'acide éthanoïque. L'autre produit issu de la synthèse de l'aspirine est l'acide éthanoïque de formule brute $C_2H_4O_2$.

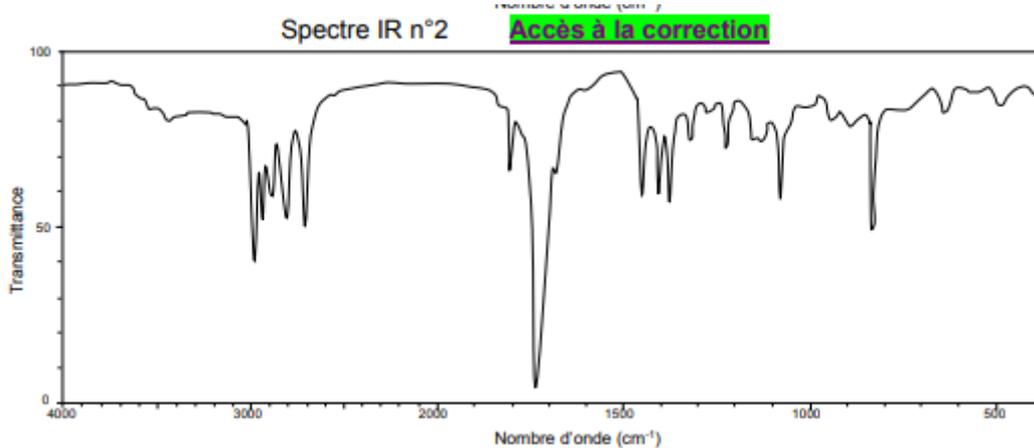
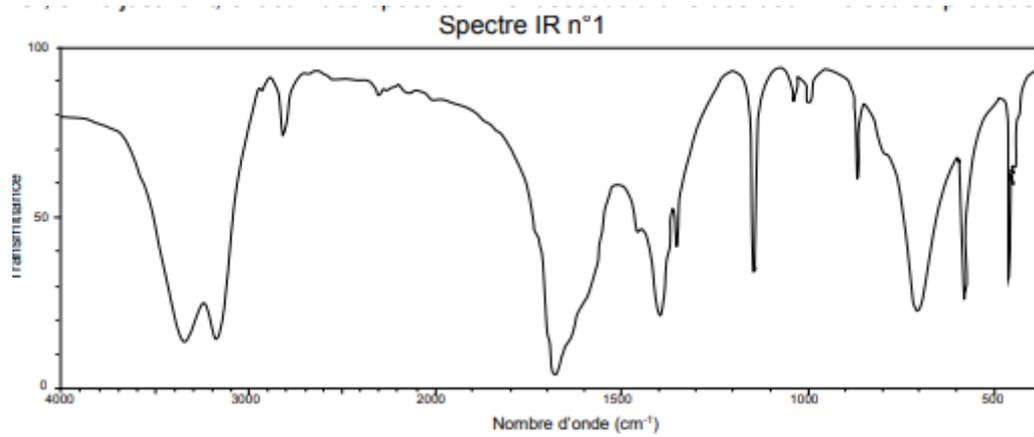
1. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque et du méthanoate de méthyle qui est un isomère de l'acide éthanoïque.
2. Les spectres infrarouges de ces deux espèces chimiques sont regroupés dans le document 3 ci-dessous. Identifier celui qui appartient à l'acide éthanoïque en justifiant.



Exercice 2 :

L'atterrisseur de la sonde Rosetta possède un spectromètre infrarouge (VIRTIS) capable de détecter la présence de molécules organiques. Parmi les molécules détectées sur la comète « Tchouri », plusieurs l'ont été pour la première fois dans une comète. Parmi celles-ci, on trouve le **propanal** et **l'éthanamide**.

Associer, en le justifiant, chacun des spectres IR ci-dessous à une des deux molécules précédentes.



Exercice 3 :

On donne le spectre d'absorption d'une molécule organique :

T(%)

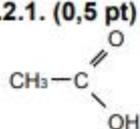
1/λ (cm⁻¹)

1. Quelle liaison peut-on facilement identifier ?
2. À quelle famille chimique appartient cette molécule ?

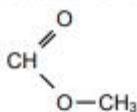
Corrections des exercices IR.

Exercice1 :

2.2.1. (0,5 pt)



Acide éthanóïque

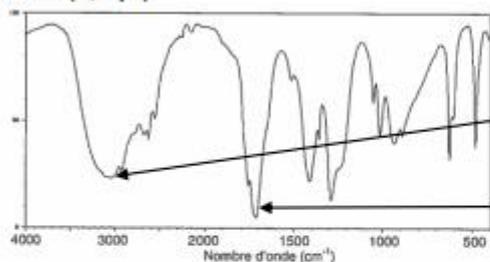


méthanoate de méthyle

Il s'agit d'un ester.

[Retour vers le sujet](#)

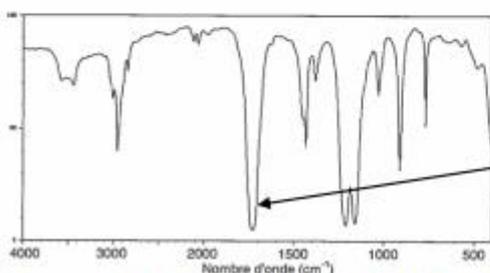
2.2.2. (0,5 pt)



Spectre IR 1

Bande à 2500 – 3200 cm^{-1}
Caractéristique de la liaison OH
de l'acide carboxylique

Bande à 1740 – 1800 cm^{-1}
Caractéristique de la liaison C = O
de l'acide carboxylique



Spectre IR 2

Bande à 1730 – 1750 cm^{-1}
Caractéristique de la liaison
C = O de l'ester

Le spectre IR1 correspond à celui de l'acide éthanóïque et le spectre IR2 à celui du méthanoate de méthyle.

Exercice2 :

Seul le spectre IR n°1 présente une bande de forte intensité pour un nombre d'onde compris entre 3100 et 3500 cm^{-1} . Or cette bande caractérise la fonction amide. Le spectre IR n°1 est celui de l'éthanamide. Le spectre IR n°2 est celui du propanal. La bande relative aux vibrations de la liaison C=O est présente dans les deux spectres mais les nombres d'onde pour la fonction amide et la fonction aldéhyde sont si proches qu'il n'est pas possible de distinguer les deux molécules avec certitude sur ce critère.

Exercice3 :

1. La bande vers 1720 cm^{-1} correspond à la liaison C=O d'un aldéhyde ou d'une cétone.
2. L'absence de bande vers 2700 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C-H d'un aldéhyde, indique qu'il s'agit d'une cétone.

