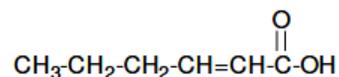


Spectroscopie – Exercices – Devoirs

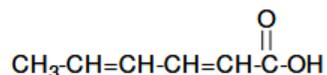
Exercice 1

On s'intéresse à l'analyse par UV-vis de l'acide hex-2-énoïque, noté **A** :



A

- 1) a- Calculer la longueur d'onde d'absorption maximale attendue pour **A**.
 - b- Indiquer le type de transition à laquelle cette absorption peut correspondre.
- 2) a- On prépare un analogue de **A** comportant une double liaison C=C étendant la conjugaison, noté **B** :



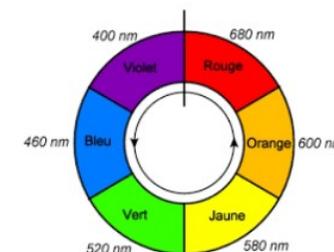
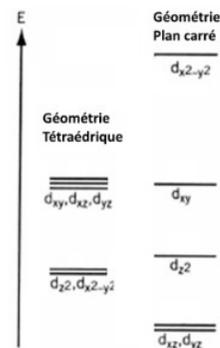
B

Calculer la longueur d'onde d'absorption maximale attendue pour **B**.

- b- Quel est l'effet du groupe CH=CH supplémentaire sur la **valeur de la longueur d'onde** maximale ? Nommer cet effet.
- c- Quel est l'effet du groupe CH=CH supplémentaire sur la **valeur de l'intensité** de la bande d'absorption dans les deux spectres (dans les mêmes conditions expérimentales) ? Nommer cet effet.

3) a- Le composé **A** se coordonne facilement avec les métaux de transition pour donner lieu à des complexes neutres comme ceux montrés ci-dessous, où le cation métallique est tétra-coordonné :

Le Ni²⁺ donne lieu à un complexe paramagnétique et le Pd²⁺, à un complexe diamagnétique (Ni (Z= 28) et Pd (Z= 46) appartiennent au groupe 10 du tableau périodique). Proposer la géométrie associée à chacun de ces complexes. Justifier.



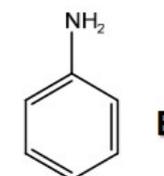
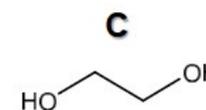
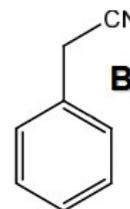
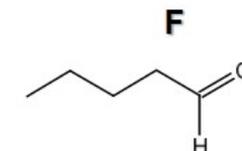
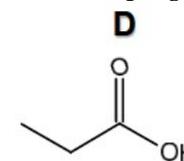
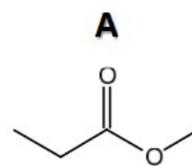
- b- Un de ces complexes est jaune et l'autre vert, attribuer chacun d'eux à sa couleur. Justifier.

Exercice 2

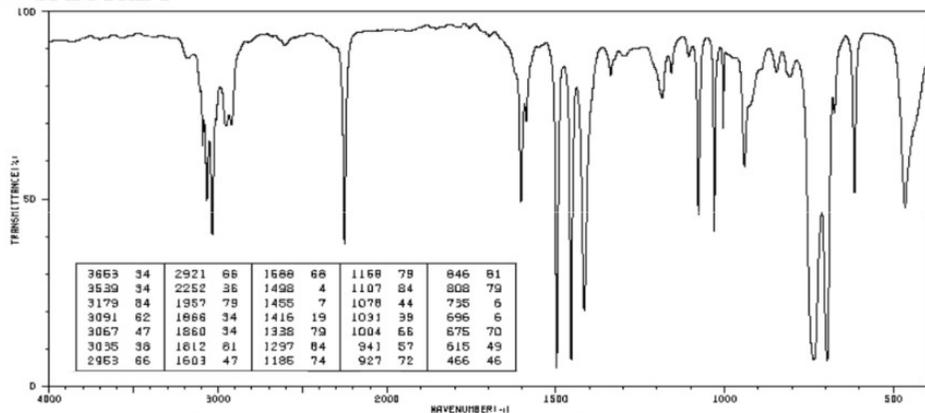
Voici les spectres IR ou RMN des 6 molécules suivantes A à F. Identifier la molécule correspondant à chaque spectre.

Pour les spectres IR, identifier des bandes de vibration caractéristiques de groupements chimiques

Pour les spectres RMN, indiquer le déplacement chimique de chaque signal, la multiplicité ainsi que la constante de couplage.



■ SPECTRE 1

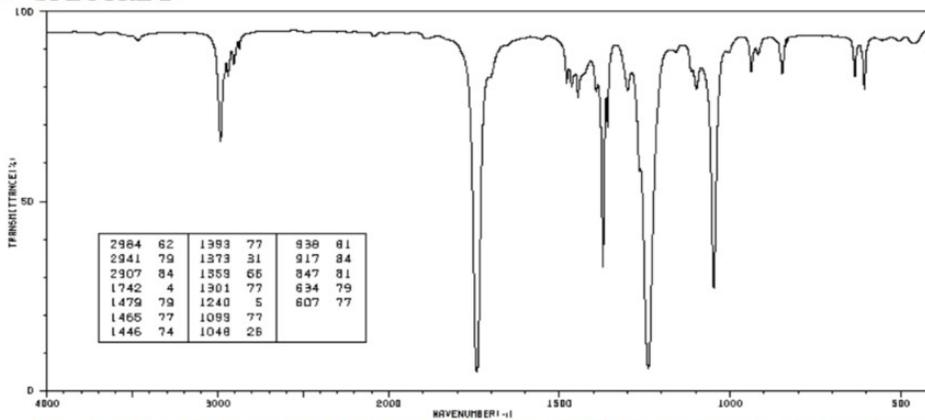


Donner 3 élongations caractéristiques (si 2 bandes caractérisent un même vibrateur, mettre les 2 valeurs dans la même case):

ν (cm ⁻¹) =	Attribution :	ν (cm ⁻¹) =	Attribution :
ν (cm ⁻¹) =	Attribution :		

Molécule identifiée :

■ SPECTRE 2

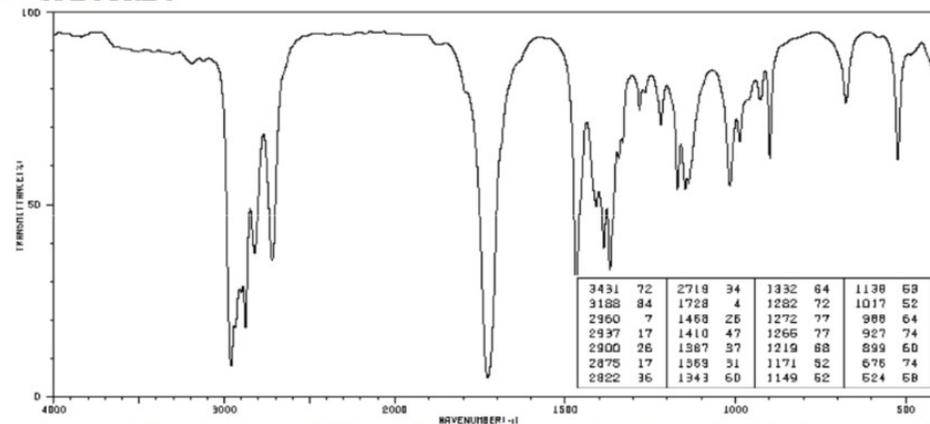


Donner 3 élongations caractéristiques (si 2 bandes caractérisent un même vibrateur, mettre les 2 valeurs dans la même case):

ν (cm ⁻¹) =	Attribution :	ν (cm ⁻¹) =	Attribution :
ν (cm ⁻¹) =	Attribution :		

Molécule identifiée :

■ SPECTRE 3

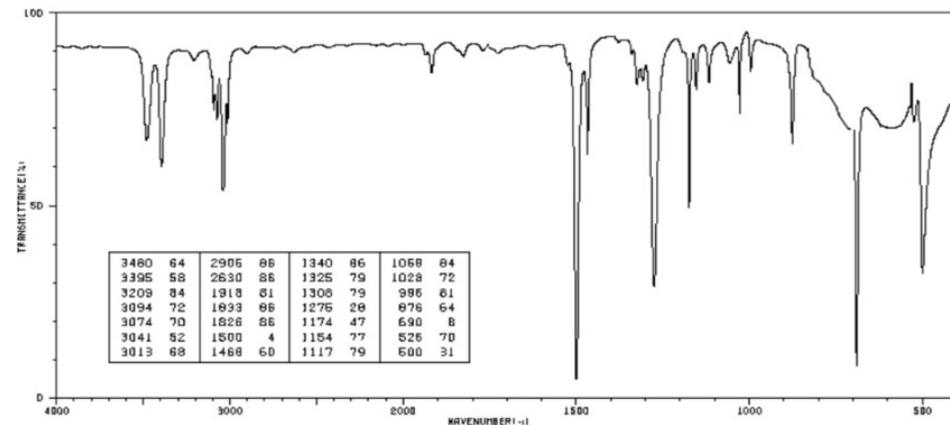


Donner 3 élongations caractéristiques (si 2 bandes caractérisent un même vibrateur, mettre les 2 valeurs dans la même case):

ν (cm ⁻¹) =	Attribution :	ν (cm ⁻¹) =	Attribution :
ν (cm ⁻¹) =	Attribution :		

Molécule identifiée :

■ SPECTRE 4

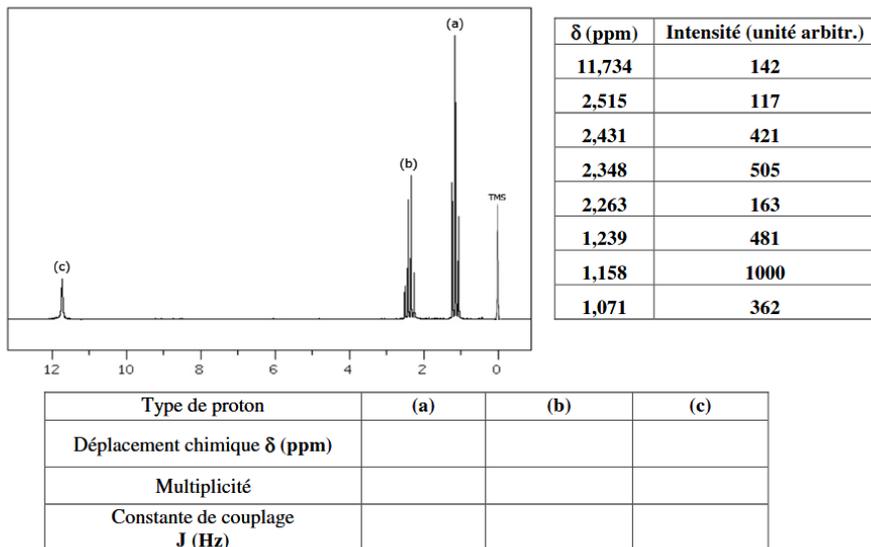


Donner 3 élongations caractéristiques (si 2 bandes caractérisent un même vibrateur, mettre les 2 valeurs dans la même case):

ν (cm ⁻¹) =	Attribution :	ν (cm ⁻¹) =	Attribution :
ν (cm ⁻¹) =	Attribution :		

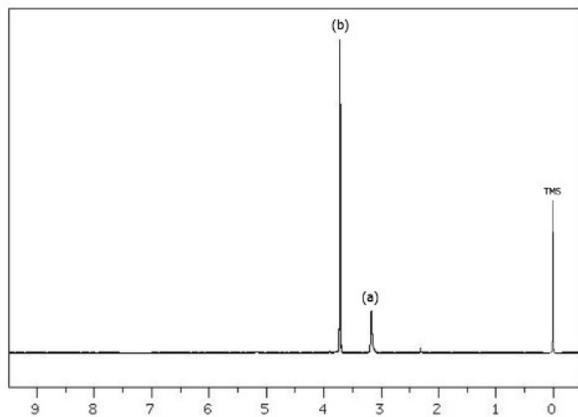
Molécule identifiée :

▪ SPECTRE 5 (fréquence de fonctionnement du spectromètre : 90 MHz)



Molécule identifiée :

▪ SPECTRE 6 (fréquence de fonctionnement du spectromètre : 90 MHz)

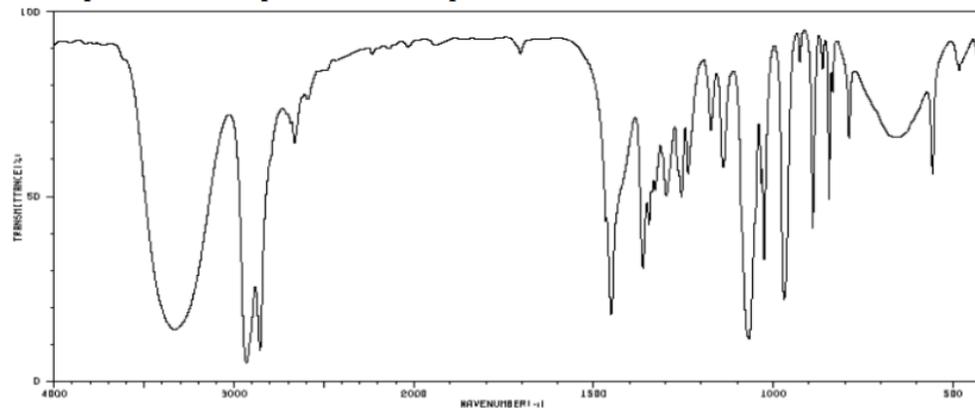


Molécule identifiée :

Exercice 3

Soit deux isomères A et B de formule brute $C_4H_{10}O$. Ces deux composés ont été analysés par spectrométrie IR et RMN 1H afin de déterminer leurs formules développées.

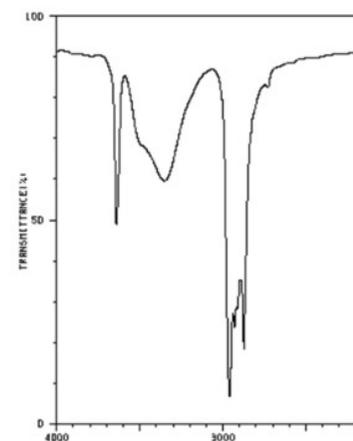
- 1- A partir de la formule brute, déterminer le nombre d'insaturation et de cycle (DI).
- 2- Le spectre IR obtenu pour ces deux composés est le suivant :



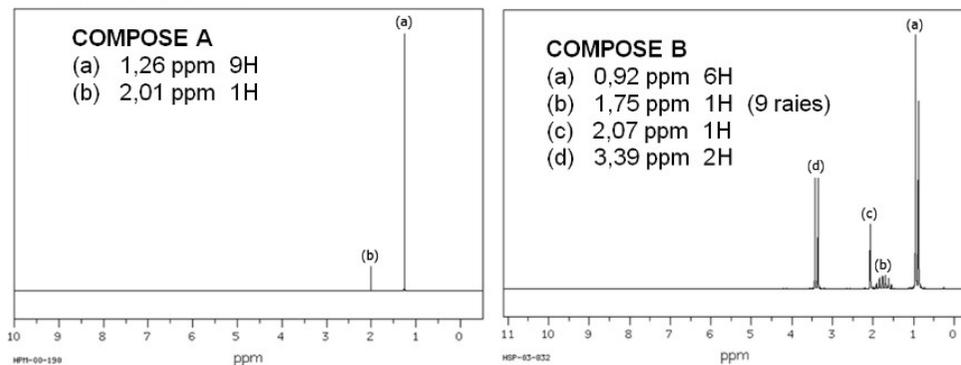
Donner 2 bandes d'élongation caractéristiques :

ν (cm^{-1}) =	Attribution :	ν (cm^{-1}) =	Attribution :
-----------------------	---------------	-----------------------	---------------

- 3- Quelle est la fonction principale de A et B ? En déduire les quatre isomères possibles.
- 4- Si les spectres de ces composés sont enregistrés en solution dans un solvant aprotique apolaire, l'allure du spectre est modifiée dans la partie 4000-3100 cm^{-1} comme illustré ci-dessous. Expliquer ce phénomène.



5- Ne pouvant caractériser uniquement ces composés par spectroscopie infrarouge, les spectres de RMN ^1H de A et B ont été enregistrés dans le CDCl_3 avec un appareil à 250,13 MHz. Ils sont donnés ci-dessous :



a) Compléter les tableaux ci-dessous.

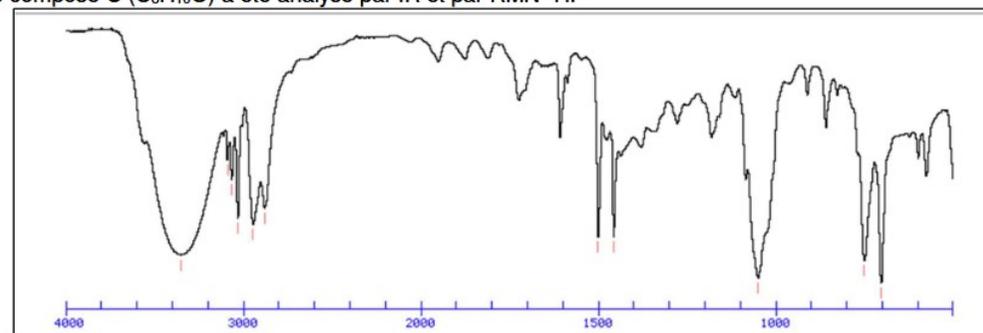
Composé A Type de proton	(a)	(b)
Déplacement chimique δ (ppm)		
Intégration		
Multiplicité		
Constante de couplage J (Hz)		

Composé B Type de proton	(a)	(b)	(c)	(d)
Déplacement chimique δ (ppm)				
Intégration				
Multiplicité				
Constante de couplage attendue J (Hz)				

b) Proposer une formule développée pour les composés A et B. Justifier votre réponse sur la base de la multiplicité, de l'intégration et de la comparaison des $\delta_{\text{expérimental}}$ avec les $\delta_{\text{théorique}}$.

Exercice 4

Le composé C ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$) a été analysé par IR et par RMN ^1H .



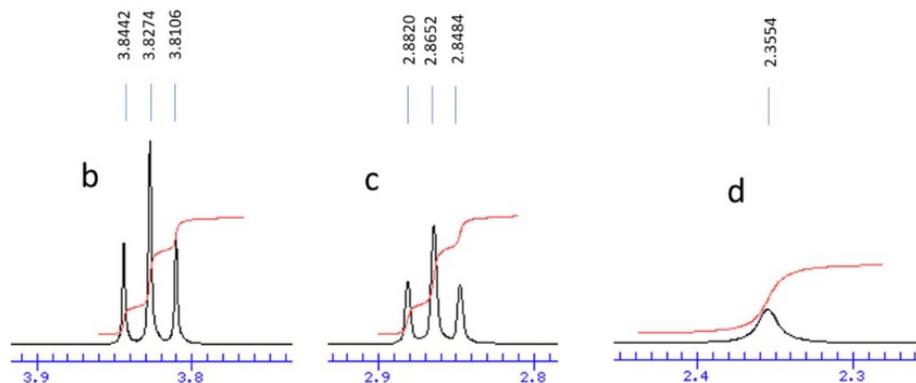
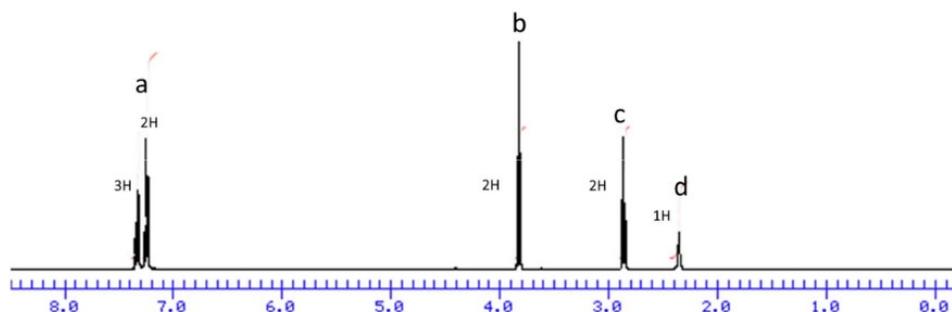
1) D'après le spectre IR, indiquer la fonction oxygénée présente dans le composé C. Justifier en donnant la fréquence de la bande de vibration correspondante.

ν (cm^{-1}) =

Attribution :

Fonction :

2) L'analyse du composé C par RMN ^1H (400 MHz, solvant CDCl_3) conduit au spectre et aux agrandissements ci-après :



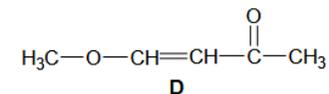
3) Compléter le tableau suivant en indiquant pour chaque signal le déplacement chimique (δ), le nombre de protons qu'il représente, la multiplicité ainsi que la constante de couplage (J en Hz).

Type de proton	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité	Constante de couplage J (Hz)	Intégration
a				
b				
c				
d				

4) Proposer *en justifiant votre réponse* une formule développée pour C.

Exercice 5

Le composé **D** peut se présenter sous la forme de deux stéréoisomères, *E* et *Z*. Nous l'analysons par spectroscopies UV-vis, IR et RMN ^1H .



1) Analyse UV-vis

a- Calculer la longueur d'onde d'intensité maximale attendue pour **D**.

b- A quel type de transition peut-on attribuer cette absorption ?

2) Analyse IR

Donner quatre des bandes d'élongations (*stretchings*) les plus intenses attendues pour **D**. Justifier. Indiquer la gamme de fréquences (cm^{-1}) de ces quatre bandes.

Gamme de fréquences (cm^{-1})	Attributions de la bande d'élongation
$\bar{\nu}_1 =$	
$\bar{\nu}_2 =$	
$\bar{\nu}_3 =$	
$\bar{\nu}_4 =$	

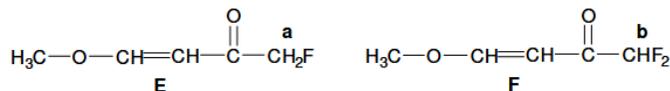
3) Analyse RMN ^1H

a- Combien de signaux peut-on attendre pour le stéréoisomère Z de **D** ? Pour chacun d'eux, indiquer sous la forme d'un tableau : la multiplicité, l'intégration et le déplacement chimique attendu.

Note : vous utiliserez les données des tables des pages 25 et 33 du support « Tables de spectroscopie »

Groupement				
Déplacement chimique δ (ppm)				
Intégration				
Multiplicité				

b- On prépare deux composés analogues à D comportant des atomes de fluor :

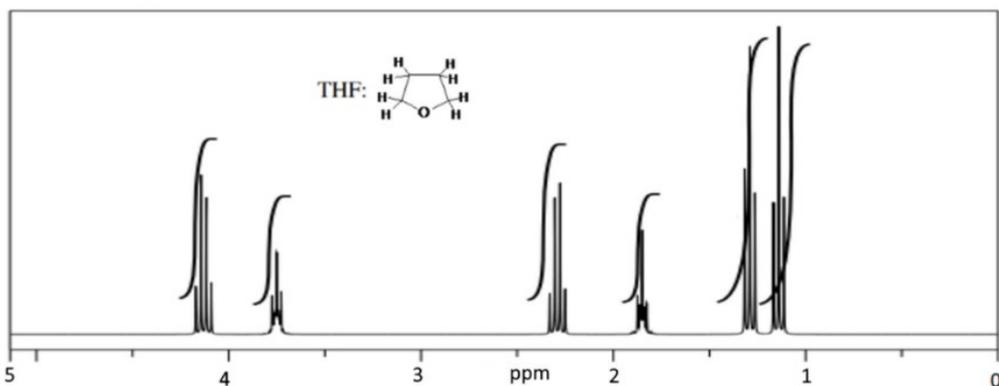


Note : on ne tiendra pas compte de la stéréochimie de ces composés.

Indiquer la multiplicité attendue pour les signaux des protons notés « a » et « b » dans les composés E et F ci-dessus. Justifier.

Exercice 6

La synthèse d'un ester odorant, le propanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) a été réalisée dans du tétrahydrofurane. Après distillation, il subsiste du tétrahydrofurane comme le montre le spectre RMN ^1H donné ci-dessous.



1) Pour chacun des deux composés (tétrahydrofurane et propanoate d'éthyle), indiquer dans le tableau ci-dessous la multiplicité et le déplacement chimique attendu.

Note : vous utiliserez les données des tables de la page 25 du support « Tables de spectroscopie »

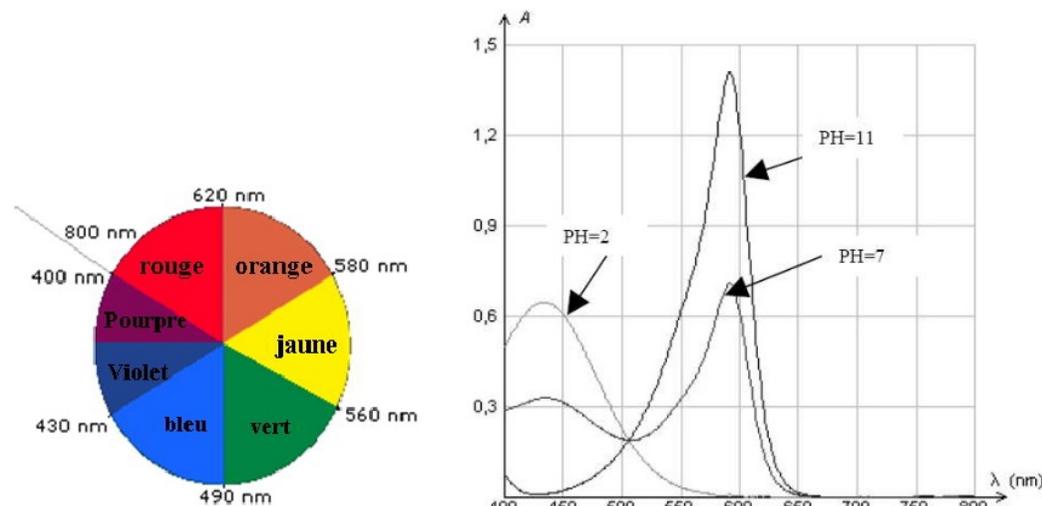
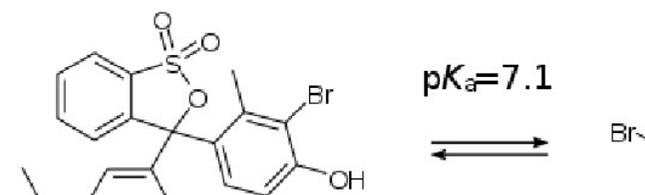
tétrahydrofurane				
(Attention ne remplir que les cases nécessaires)				
Groupement				
Déplacement chimique δ (ppm)				
Multiplicité				

propanoate d'éthyle				
(Attention ne remplir que les cases nécessaires)				
Groupement				
Déplacement chimique δ (ppm)				
Multiplicité				

2) Calculer le pourcentage relatif de chaque composé dans le mélange.

Exercice 7

Le bleu de bromothymol est utilisé comme indicateur coloré. Selon le pH, sa couleur est soit jaune, soit bleu.



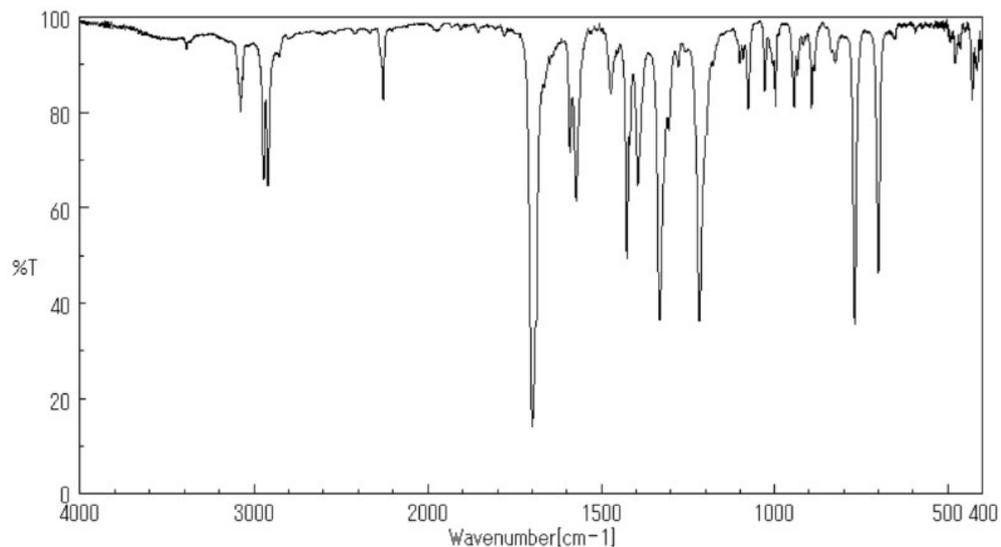
- 1- Donner une valeur approchée du λ_{max} du bleu de bromothymol à pH = 2 et à pH = 11 ?
- 2- A l'aide de la correspondance couleurs/longueur d'onde, associer la couleur de cet indicateur coloré à pH acide et à pH basique.

- Sachant que son absorptivité molaire est de $38000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $\text{pH} = 11$ et le trajet optique de la cuve utilisée est 1 cm , donner la concentration de l'échantillon de bleu de bromothymol analysé à $\text{pH} = 11$.
- Compte tenu du fait que les couleurs obtenues sont très intenses, à quel type de transition, peut-on attribuer ces absorptions ?
- Comment se nomme l'effet observé sur la longueur d'onde d'absorption lorsqu'on passe du $\text{pH}=2$ au $\text{pH}=11$? Comment se nomme l'effet observé sur l'intensité du maximum d'absorption lorsqu'on passe du $\text{pH}=2$ au $\text{pH}=11$?

Exercice 8

L'analyse par spectroscopie IR d'un **composé benzénique D** de formule brute $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ est présentée ci-après.

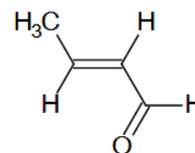
$\nu(\text{cm}^{-1})$	%T								
3076	80	1697	17	1427	49	1076	81	892	85
2942	66	1591	72	1395	65	1028	85	763	35
2919	65	1573	61	1332	36	997	81	704	46
2256	83	1473	84	1216	36	944	81		



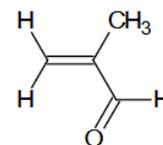
- Déterminer le degré d'insaturation.
- Donner les bandes d'élongation correspondant aux vibrations de 5 types de liaisons caractéristiques de la molécule.
- Donner les deux bandes de déformation angulaire du cycle benzénique $\delta=\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$.
- Sur la base des vibrations identifiées ci-dessus, proposer **en justifiant votre réponse** une formule pour **D**.

Nous disposons de trois molécules et l'objectif est de déterminer s'il est possible de les différencier par les spectroscopies UV-visible et/ou infrarouge (IR).

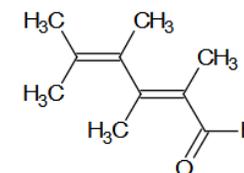
- Déterminer à l'aide des tables, les longueurs d'onde d'absorption en spectroscopie UV-visible pour **A**, **B** et **C**.



A



B

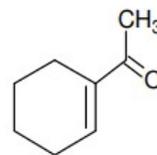


C

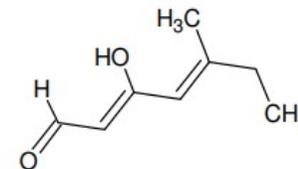
- Préciser pour chacune d'elle à quel type de transition elle correspond.
- Donner pour **A**, pour **B** et pour **C**, la position attendue pour 3 **bandes d'élongation** caractéristiques sur le spectre IR.
- Parmi les spectroscopies UV-visible et IR, quelle(s) est(sont) celle(s) qui va(vont) permettre de distinguer les trois molécules **A**, **B** et **C** ? **Justifier votre réponse**.

Exercice 9

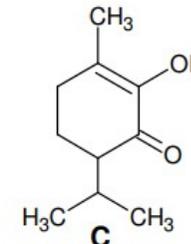
Calculez les longueurs d'onde attendues pour les composés (A-E) suivants (le solvant utilisé ne nécessite pas de correction) :



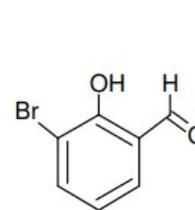
A



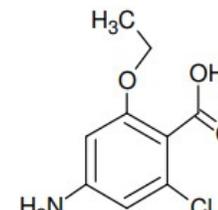
B



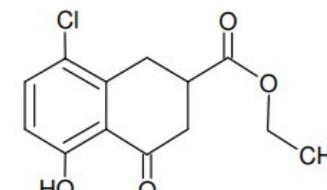
C



D



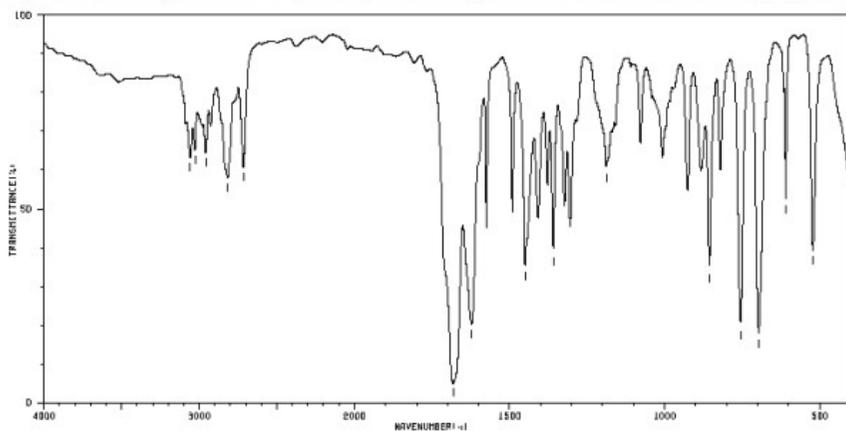
E



F

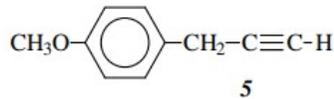
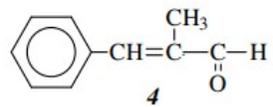
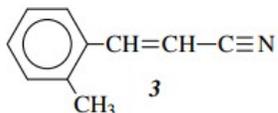
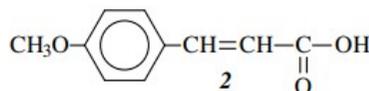
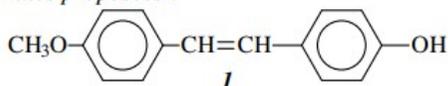
Exercice 10

Quelles sont les fréquences caractéristiques que vous pouvez observer sur le spectre ci-dessous ? Après analyse, vous indiquerez si ce spectre peut correspondre à une des molécules proposées (1-5) :



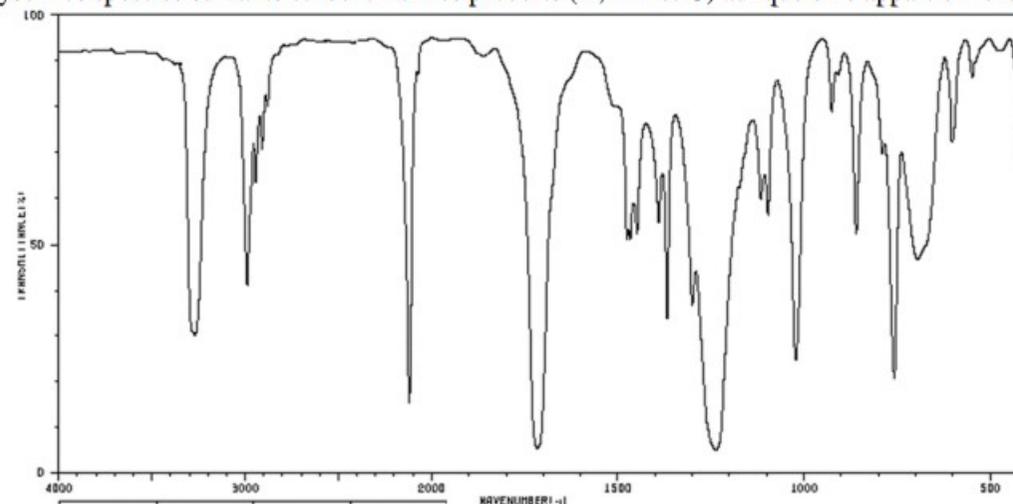
ν (cm ⁻¹)	3056	3029	2958	2926	2831	2715	1682	1622
% Trans	60	62	62	68	56	58	4	19
ν (cm ⁻¹)	1451	1360	1189	856	755	697	610	523
% Trans	34	38	63	34	20	17	50	37

Formules proposées :



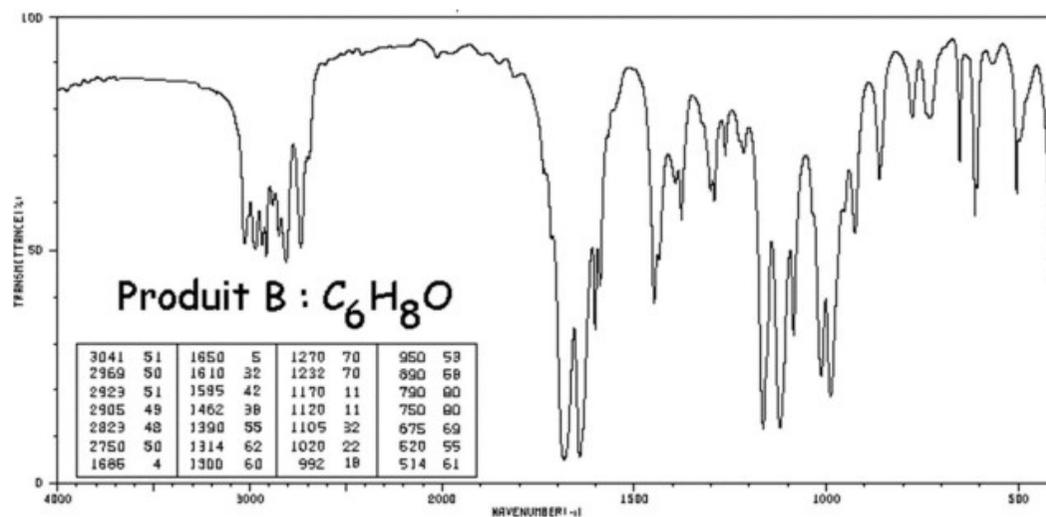
Exercice 11

Analysez les spectres suivants et identifiez les produits (A, B * et C) auxquels ils appartiennent.



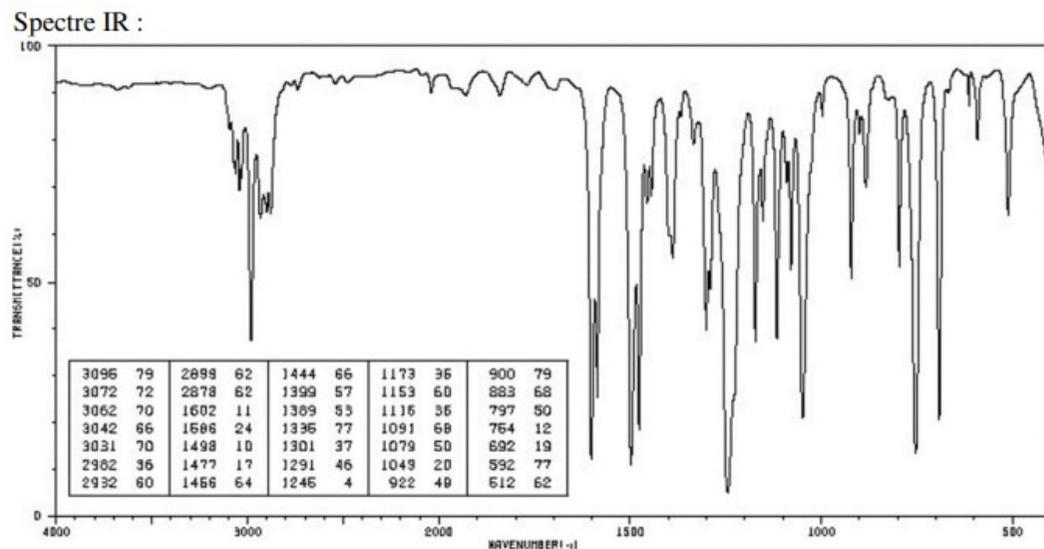
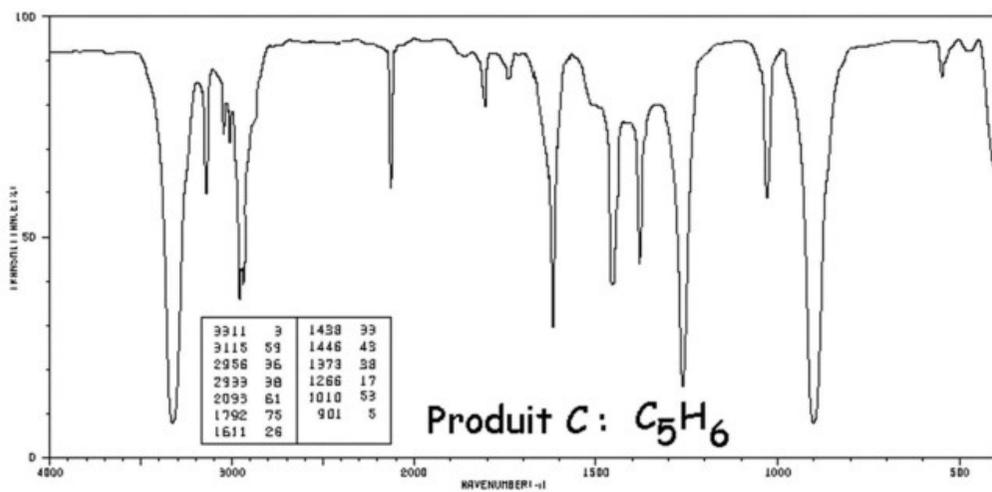
3281	29	1479	62	1137	36	910	67
2989	47	1468	67	1116	19	860	29
2941	86	1446	43	1093	26	787	31
2914	77	1388	42	1068	16	741	61
2877	81	1373	47	1017	18	733	84
2121	15	1348	38	994	39	662	28
1764	6	1251	4	981	43	634	81

Produit A : C₅H₆O₂



Produit B : C₆H₈O

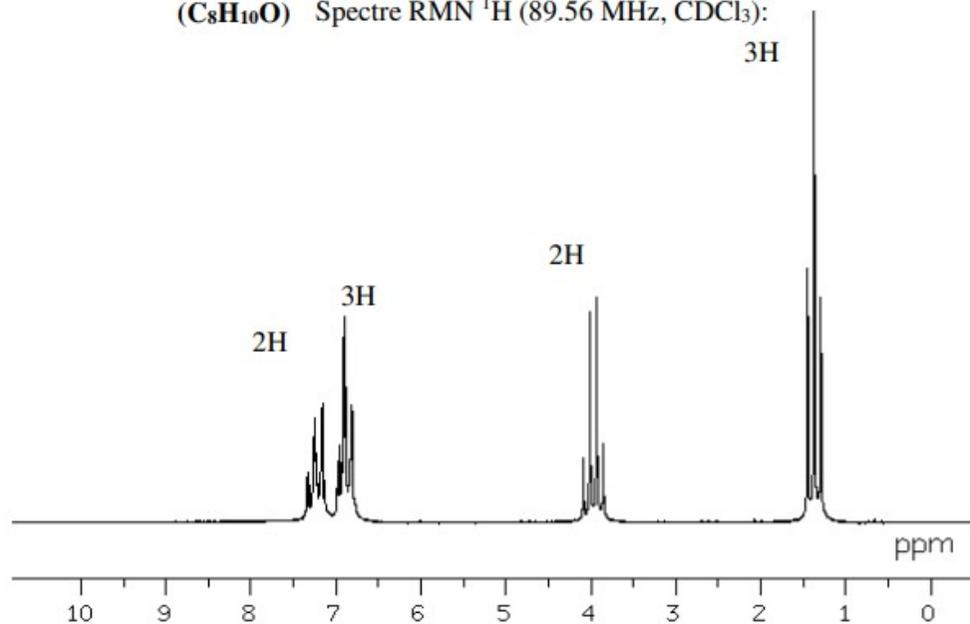
3041	51	1650	5	1270	70	950	59
2969	50	1610	32	1232	70	890	68
2923	51	1595	42	1170	11	790	60
2905	49	1462	38	1120	11	750	60
2823	48	1390	55	1105	32	675	69
2750	50	1314	62	1020	22	620	55
1686	4	1300	60	992	18	514	61



Exercice 12

Donner la formule semi-développée du composé suivant :

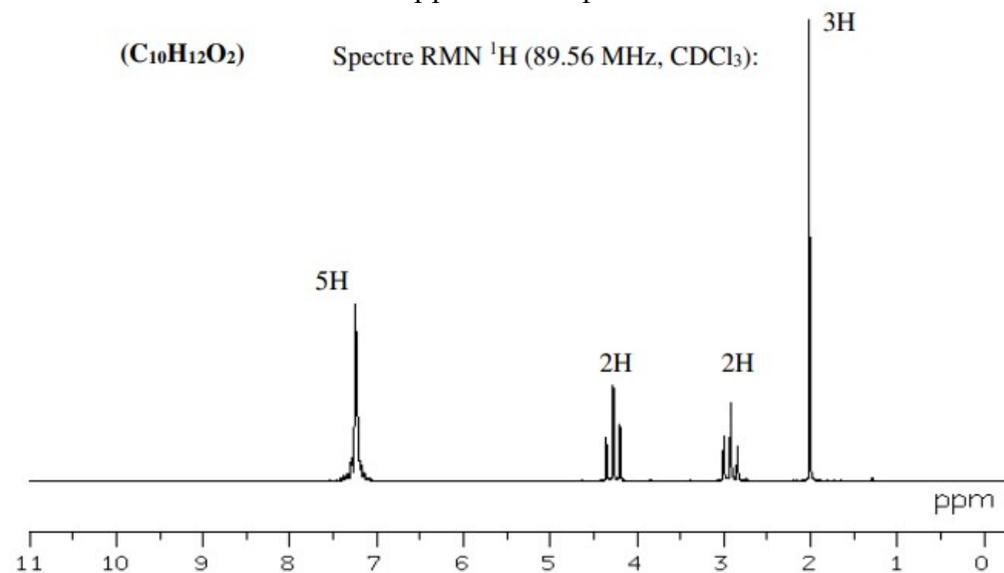
($C_8H_{10}O$) Spectre RMN 1H (89.56 MHz, $CDCl_3$):



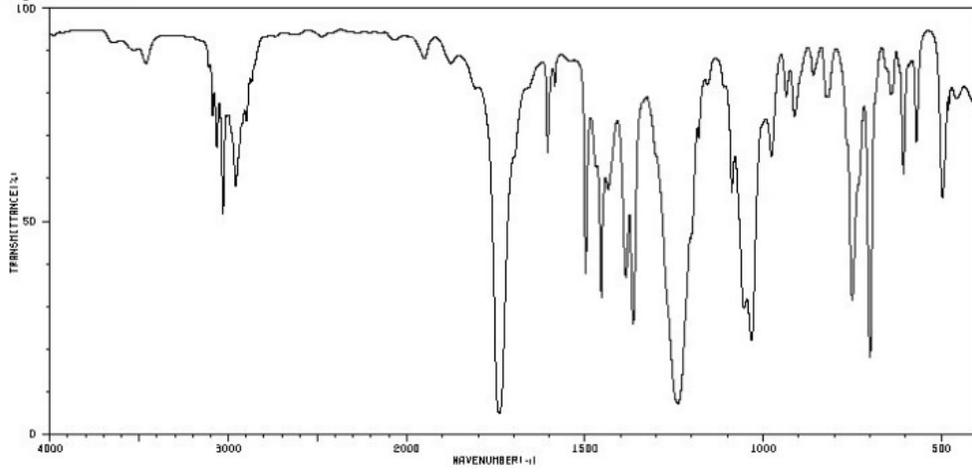
Exercice 13

Donner la formule semi-développée du composé suivant :

($C_{10}H_{12}O_2$) Spectre RMN 1H (89.56 MHz, $CDCl_3$):

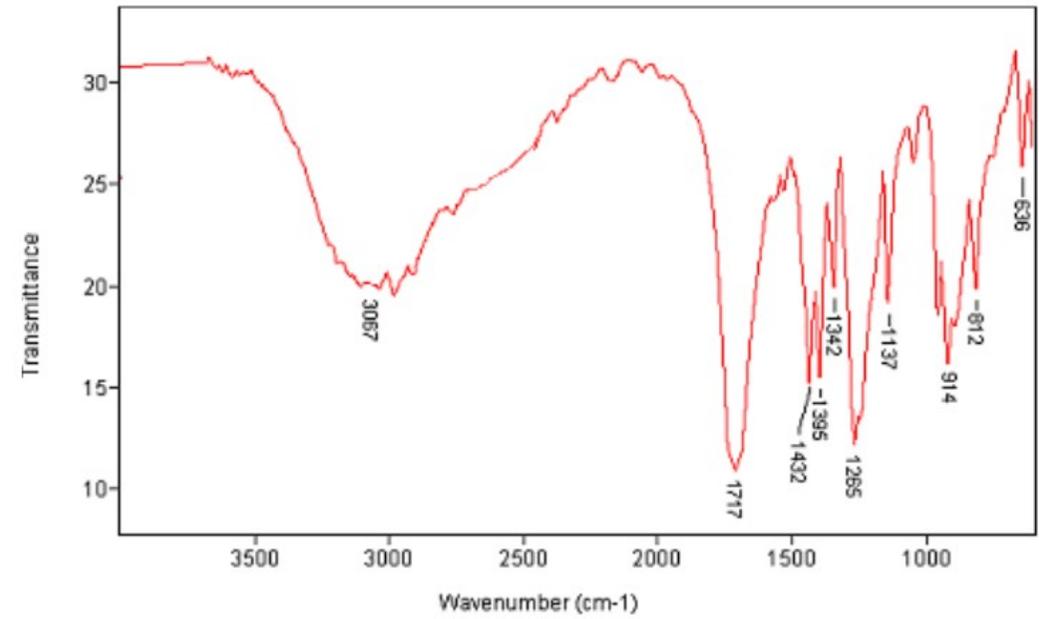


Spectre IR :



3088	72	1686	79	1181	66	912	72	640	77
3064	64	1498	36	1157	79	860	81	606	58
3030	49	1455	31	1088	55	853	64	570	56
2967	66	1436	66	1064	28	820	77	497	63
2897	70	1385	35	1032	21	750	30	488	64
1740	4	1365	24	977	82	700	17	481	72
1606	64	1240	7	936	77	663	81	468	77

Spectre IR :



Exercice 14

Donner la formule semi-développée du composé suivant :

($C_3H_5BrO_2$) Spectre RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$):

