

Lorsque les ondes électromagnétiques rencontrent la matière

Suivre le diaporama passé en cours ou en TD

I Les ondes électromagnétiques

1) Définition

Rappeler la définition d'une onde progressive. Donner quelques exemples

Quelle est la nature d'une onde progressive mécanique ? Donner quelques exemples

Quelle est la nature d'une onde progressive électromagnétique ? Quelle différence peut-on faire concernant le milieu de propagation de telles ondes par rapport aux ondes mécaniques ?

2) Caractéristiques des ondes électromagnétiques

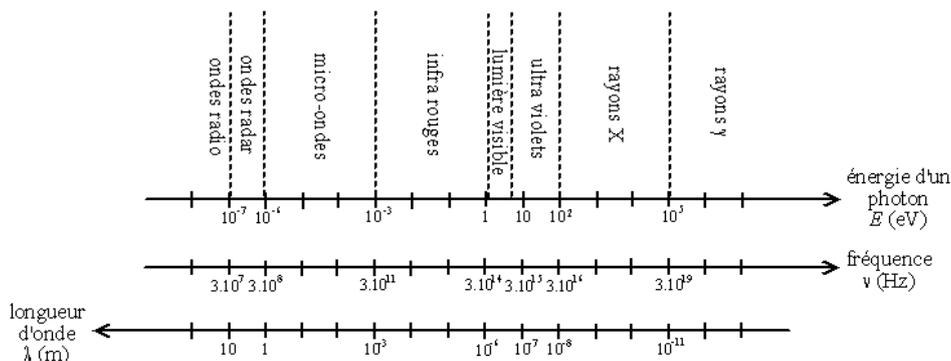
Quelles sont les valeurs de longueur d'onde dans le vide rencontrées pour les ondes électromagnétiques ?

Quelles autres grandeurs (au nombre de 4 en plus de la longueur d'onde dans le vide) définit-on pour caractériser ces ondes ?

Comment passe-t-on de l'une à l'autre ? Rappeler les relations et les unités dans le système international

Quelles sont le nom, les symboles et les valeurs des deux constantes intervenant dans ces relations ?

Trouver la valeur (en J) d'1 eV sachant qu'il s'agit de l'énergie cinétique gagnée par un électron lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel de 1V exactement.



Retrouver, au choix, la correspondance entre une valeur de E (en eV), la fréquence ν et la longueur d'onde λ correspondante. Déterminer le nombre d'onde correspondant σ .

3) Sources de rayonnements ultraviolet, infrarouge et radioélectrique

Compléter le tableau suivant (à apprendre)

Rayonnement	ultraviolet	infrarouge	radioélectrique
Valeurs de longueur d'onde dans le vide			
Exemples de sources dans l'Univers			
Exemples de sources sur Terre dans la vie pratique			

II Interaction entre ondes électromagnétiques et matière : généralités

1) Energie quantifiée de la matière et interaction avec un photon

Rappeler ce que signifie que l'énergie de la matière est quantifiée au niveau microscopique

A quelle(s) condition(s) une onde électromagnétique va-t-elle pouvoir être absorbée par la matière ?

Quelle relation (la redémontrer) a-t-on entre la longueur d'onde dans le vide de l'onde absorbée et les états E_{initial} et E_{final} de la matière avant et après absorption respectivement ?

2) Les énergies absorbées rencontrées

Compléter le tableau suivant

phénomène	Transition énergétique des molécules : variation de la vitesse de rotation des petites molécules	Transition énergétique des molécules : changement de mode de vibration	Transition énergétique au niveau des électrons (passage d'une couche à une autre) dans un atome ou équivalence dans une molécule	Transition énergétique au niveau d'un noyau (par exemple lors de l'émission d'un photon gamma)
Ordre de grandeur de l'énergie de la transition (en eV) (à apprendre)				
Longueur d'onde dans le vide	Vers 100 μm	Vers 10 μm		
Type de rayonnement électromagnétique				
Nombre d'onde (en cm^{-1})				

Détails des calculs pour un exemple particulier parmi les 4 :

III Absorption des ondes électromagnétiques dans l'espace

On souhaite étudier la galaxie d'Andromède et ses étoiles émettrices d'ondes électromagnétiques

1) Pourquoi les ondes électromagnétiques reçues sur Terre ne correspondent-elles pas à celles émises par les étoiles émettrices de la galaxie ?

2) Quelles sont les ondes électromagnétiques qui traversent l'atmosphère terrestre sans être absorbées ? Comment les observer ?

3) Préciser les altitudes d'absorption des autres ondes électromagnétiques. Comment les observer ?

4) Quelles avantages apportent la vision de la galaxie d'Andromède en dehors des ondes électromagnétiques du visible, tout particulièrement en infrarouge et en ultraviolet ?

5) Quels avantages et quels inconvénients apportent l'absorption (et leur étude) des ondes électromagnétiques provenant de l'Univers par la matière avant l'arrivée sur Terre ?

IV Spectroscopies d'absorption

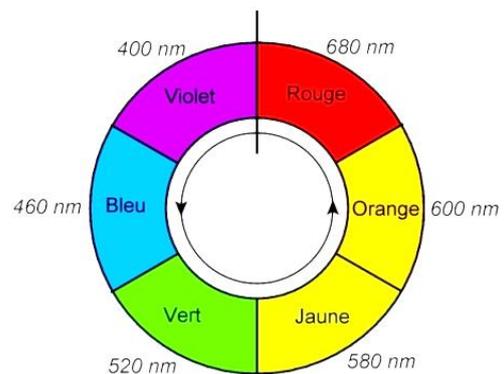
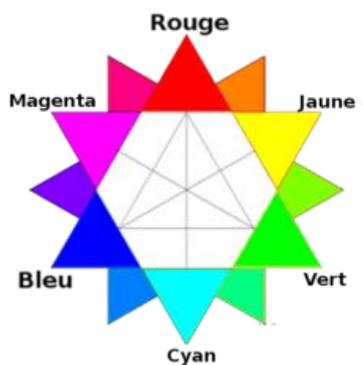
1) Principe général et rôle utilitaire

2) Différentes spectroscopies d'absorption

Nom			
Phénomène physique			
Ondes électromagnétiques absorbées			
Longueur d'onde correspondante	100-800 nm	1-20 μm	Sup à 100 μm
Exemple de spectre			
Axes du spectre			

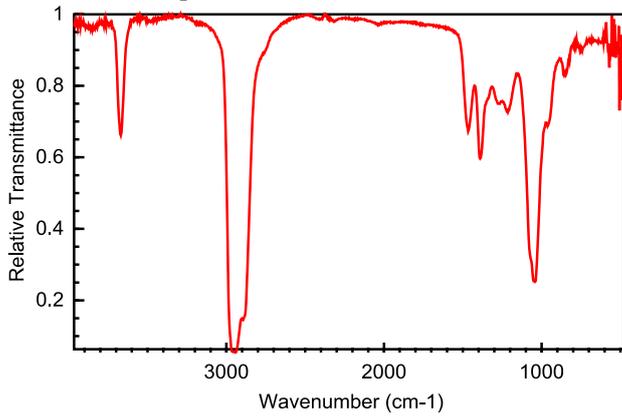
3) Spectroscopie UV-visible

Voir fiche spectrophotométrie
Quelques rappels :



4) Spectroscopie IR

a) Axes d'un spectre IR



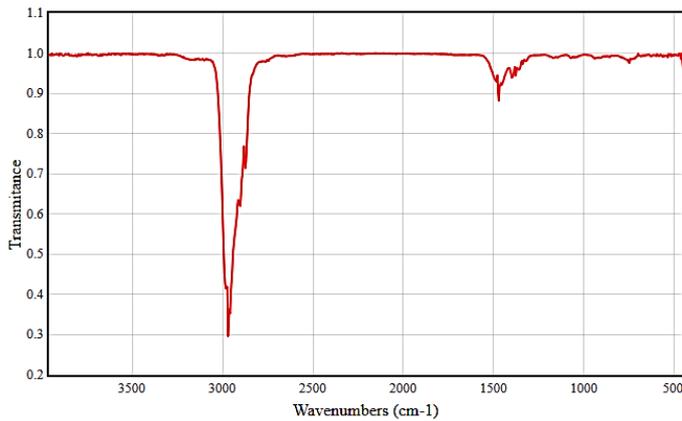
spectre en phase gaz du butan-1-ol

1) Comment sont gradués les deux axes ?

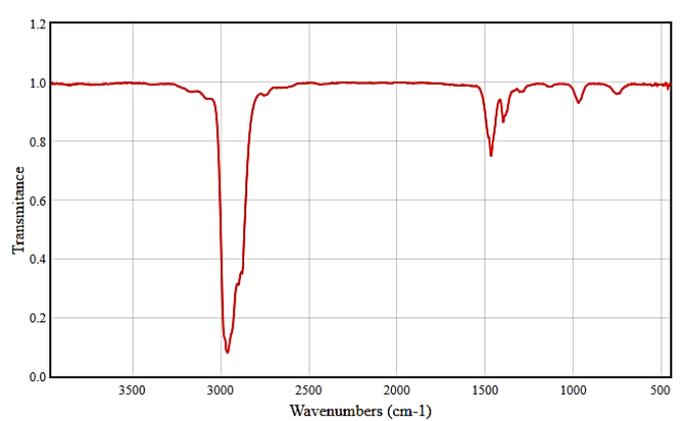
2) Que signifie que la transmittance vaut 1,00 (ou 100 %) ? Qu'elle vaut 65 % ?

b) Qu'indique un spectre infrarouge ?

Propane phase gaz



Butane phase gaz

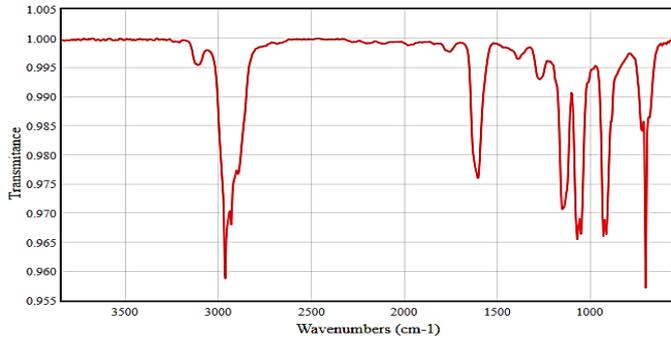


3) Dessiner les deux molécules en formule développée

4) Qu'y a-t-il de commun aux deux spectres ? Qu'y a-t-il de commun aux deux molécules ?

Conclusion :

c) Quelles bandes d'absorption sont à étudier en détail dans un spectre IR ?



spectre de la molécule (phase gaz)

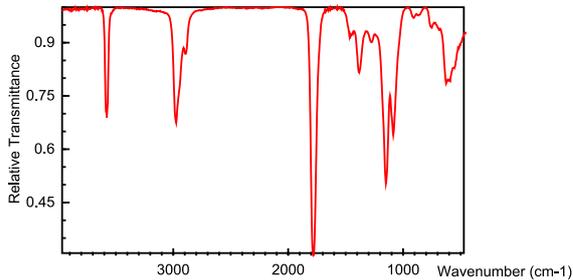
Pour les molécules organiques, on distingue deux domaines sur un spectre infrarouge :

- La zone entre 400 et 1500 cm^{-1} : elle fait apparaître un grand nombre de bandes d'absorption qu'on ne peut analyser une à une. Cette zone ne peut être exploitable que par comparaison avec un spectre de référence et est appelée l' « empreinte digitale » de la molécule étudiée.
- La zone entre 1500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} : les bandes sont dues aux vibrations des atomes autour de liaisons identifiables par leur nature. Cette zone permet donc de reconnaître certaines liaisons dans la molécule et donc certains

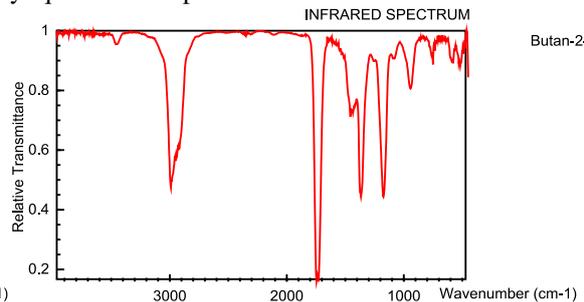
5) Sachant que les bandes d'absorption des liaisons C-C et C-O se trouvent dans l'empreinte digitale, quelle est la valeur approximative du nombre d'onde correspondant à la vibration des liaisons C-H, O-H et C=C ? Justifier. Les caractériser en termes de finesse et d'intensité.

6) A partir des deux spectres suivants, obtenus quand les espèces sont gazeuses, déterminer comment mettre en évidence une liaison C=O et la fonction acide carboxylique dans un spectre IR.

Butanoic acid

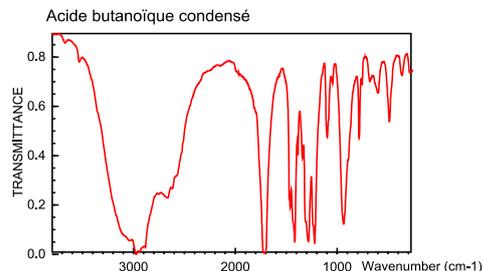
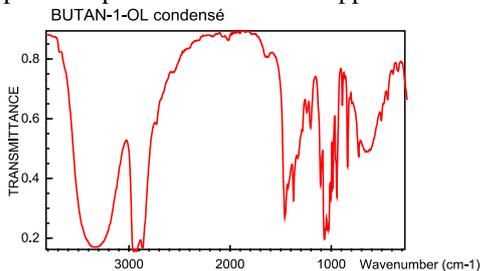


Butan-2-one



d) Le cas particulier de la liaison O-H lors de la présence d'une autre certaine liaison...

Rappel : une phase condensée est opposée à une phase gazeuse



7) Quelle différence observe-t-on avec les mêmes spectres en phase gazeuse ?

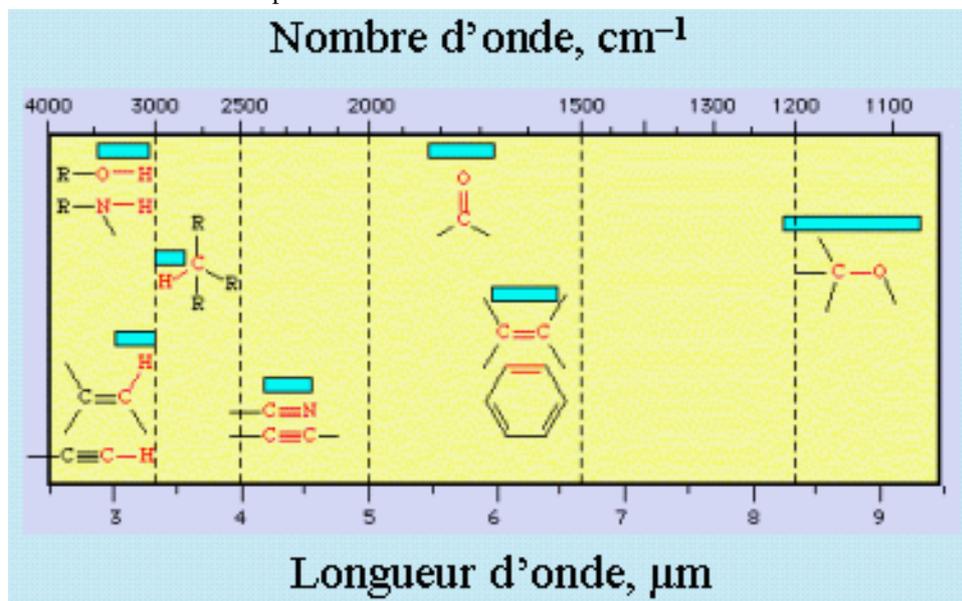
8) A quoi cela pourrait-il être dû ?

e) Etude d'un spectre IR

- Si la molécule est connue et qu'il faut retrouver des caractéristiques, donner sa formule développée ou semi-développée
- départager le spectre entre empreinte et la deuxième région entre 1500 cm^{-1} (environ) et 4000 cm^{-1}
- en phase condensée, mettre en évidence sur le spectre IR une liaison O-H éventuelle (ou N-H)
- Avec l'aide de tables telles que celle présente ci-dessous, (à compléter pour les premières lignes),
 - identifier chaque bande de la deuxième région à une liaison de la molécule si la molécule est connue
 - ou trouver quelles sont les liaisons présentes dans la molécule si celle-ci est inconnue...
- Retrouver éventuellement quelques bandes caractéristiques dans l'empreinte si nécessaire

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de la bande	Intensité
$\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$			Moyenne à forte
O-H en phase gazeuse			
O-H en phase condensée			
C=O			
N-H en phase gazeuse	Entre 3300 et 3500	fine	Faible à Moyenne
N-H en phase condensée	Entre 3100 et 3300	large	Forte
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ <i>alcène</i>	Autour de 3000	fine	Moyenne
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ <i>aldéhyde</i>	Autour de 2800	variable	Moyenne
$\text{C}=\text{C}$	Autour de 1650	variable	Moyenne
C-O des esters	Autour de 1200(dans l'empreinte)	fine	Forte

Autre forme de données possible :

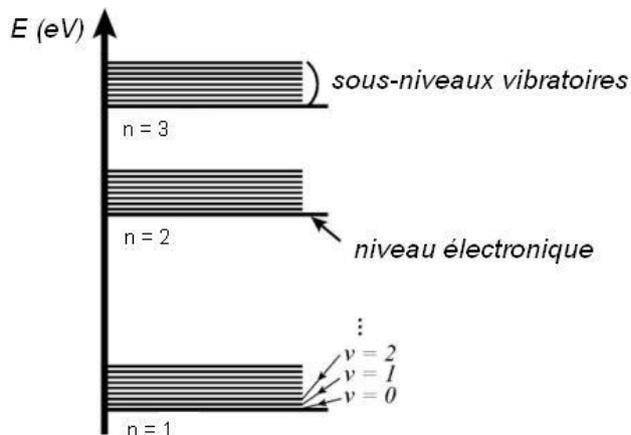


(http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_theorique/Chapitres/chap_10.htm)

5) Pourquoi, de façon générale, trouve-t-on des raies d'une certaine largeur ou des bandes sur un spectre et non pas uniquement des raies infiniment fines (une seule longueur d'onde dans le vide absorbée) ?

Quelques éléments de réponses :

Sur un spectre UV-visible : rappel l'absorbance est due à



Même raisonnement pour un spectre entre niveaux vibratoires et sous-niveaux

6) Spectroscopie de RMN du proton

a) Principe d'obtention d'un spectre RMN du proton.

RMN signifie Résonance Magnétique Nucléaire : il s'agit d'une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique. Il existe plusieurs types de RMN qui s'appliquent à différents noyaux d'atome mais la RMN du proton se limite à l'étude des noyaux d'atomes d'hydrogène qui sont désignés sous terme de " proton " car ils sont constitués d'un seul et unique proton. L'analyse des spectres RMN du proton sont les seuls au programme.

Lorsqu'un proton est plongé dans un champ magnétique, une des grandes propriétés qu'il acquiert est de disposer de deux états d'énergie (d'origine magnétique) E_1 et E_2 d'autant plus éloignés que le champ magnétique est intense. Il peut passer de l'état d'énergie E_1 à l'état d'énergie E_2 en absorbant un rayonnement électromagnétique d'une fréquence ν . Cette absorption correspond à un phénomène appelé résonance.

Dans un appareil de RMN, quel type de champ doit donc régner ?

Comment ce champ est-il obtenu ?

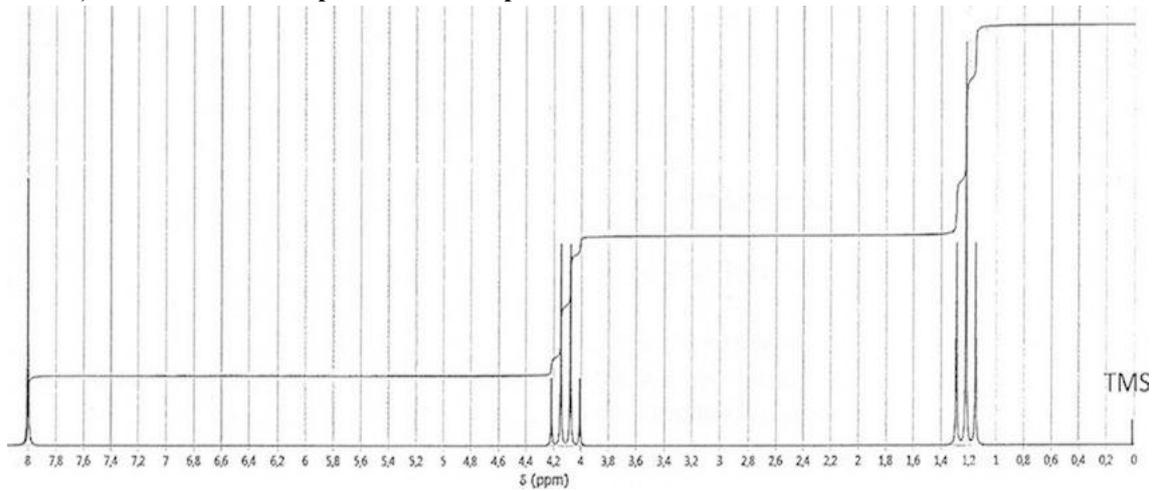
Quelle est la relation entre la fréquence ν_{ref} de résonance du proton considéré et les énergies des deux états décrits ?

La fréquence de résonance ν_{ref} d'un proton est modifiée par la présence d'électrons *qui diminuent l'intensité du champ magnétique perçu par le proton.*

La fréquence de résonance d'un proton au sein d'une molécule dépend donc des liaisons et atomes voisins. Il est par conséquent possible de déterminer l'environnement chimique d'un proton (puis la structure d'une molécule) en étudiant leur fréquence de résonance.

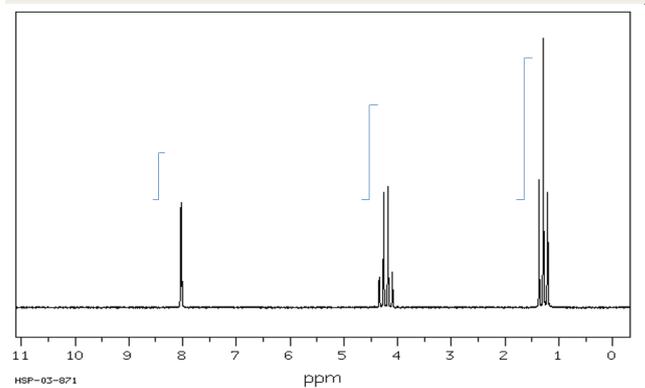
Si un proton est entouré, dans la molécule, de beaucoup d'électrons, dire comment va évoluer ν_{ref} en justifiant (par rapport à un autre proton qui ne serait pas entouré de beaucoup d'électrons).

b) Présentation d'un spectre RMN du proton



On observe (par cœur) :

- Un axe gradué horizontal :
- Un axe vertical éventuellement en pourcentage d'absorption mais qui n'est pas indispensable
- Des signaux ici au nombre de avec un ou plusieurs Quand on distingue mal ces, on parle de massif.
- Une courbe en marches d'escalier appelée
Elle peut aussi avoir cette forme-ci :



c) Le déplacement chimique

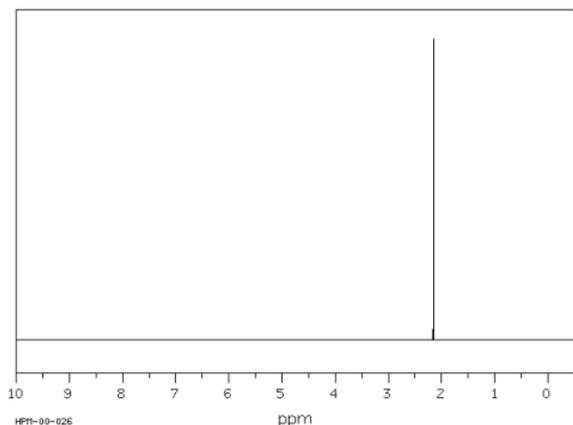
Au lieu de mettre la fréquence de résonance en abscisse, les chimistes préfèrent mettre le qui est une grandeur qui ne dépend pas de l'appareil utilisé. Il est donné en partie par million (ppm) c'est-à-dire que c'est un rapport très petit qu'on a multiplié un million de fois. Le déplacement chimique évolue comme la fréquence de résonance. Evaluer ainsi si le déplacement chimique d'un proton relié à un atome électronégatif dans la molécule aura un déplacement chimique élevé ou faible. Justifier.

.....

d) Interprétation du nombre de signaux et de leur valeur de déplacement chimique

Le spectre précédent est celui de l'acide propanoïque de formule développée :

Voici le spectre de la propanone de formule développée :



A quoi peut bien correspondre un signal ?

Conclusion du d) : protons équivalents et nombre de signaux sur un spectre RMN

Des protons sont dits équivalents si

On groupe les protons équivalents au sein d'un groupe de protons équivalents
 Pour savoir si deux protons sont équivalents, « se mettre à la place » de l'un puis de l'autre et observer si on « ressent » les atomes de la molécule de la même façon, sans oublier que les liaisons simples sont libres de rotation
En première approximation :

- deux protons portés par le même atome sont équivalents
- deux protons symétriques l'un de l'autre par une opération de symétrie de la molécule sont équivalents

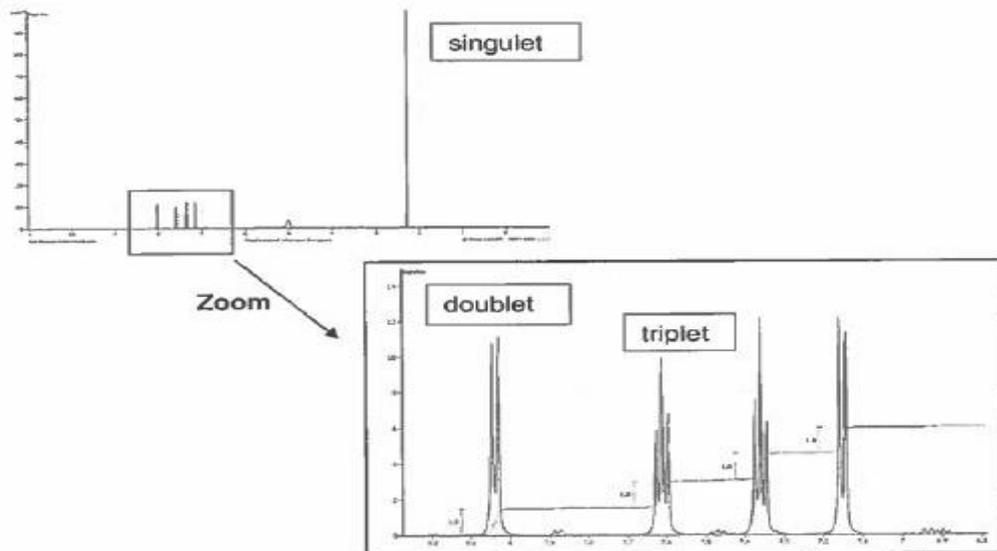
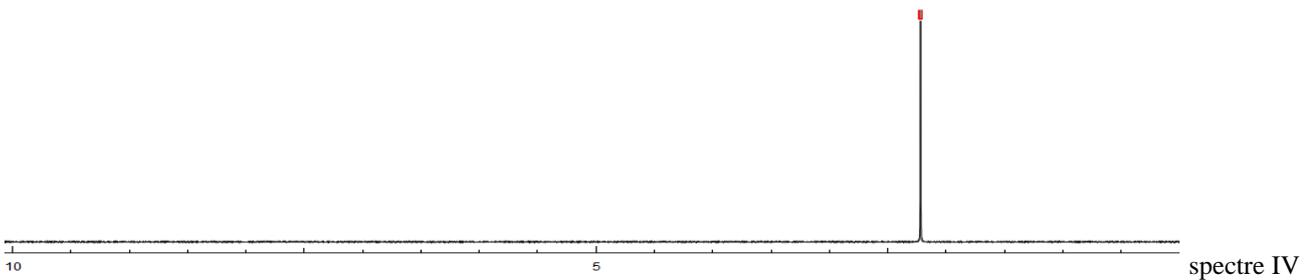
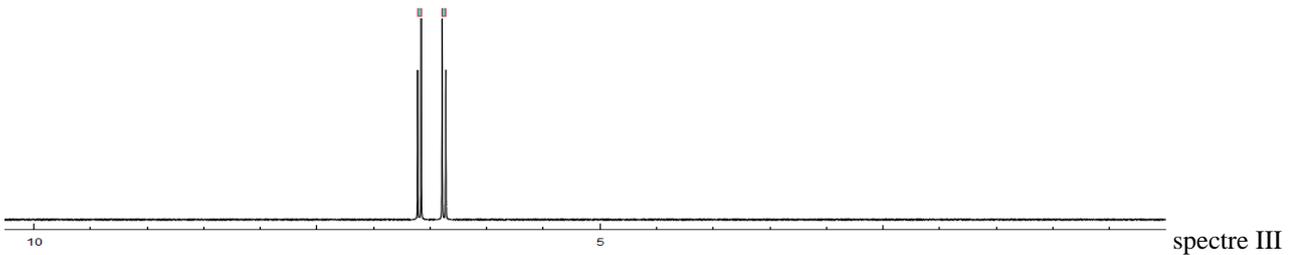
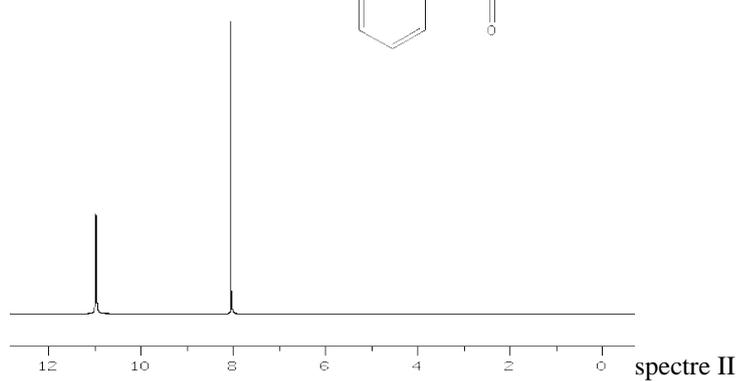
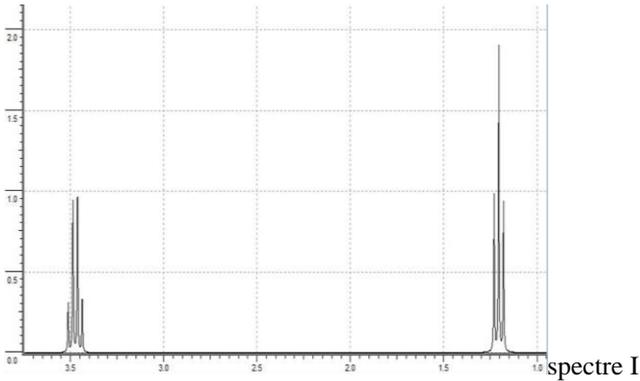
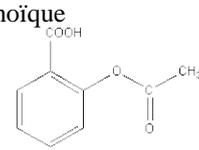
A chaque groupe de protons équivalents, sur le spectre RMN du proton correspond

Combien de signaux seront attendus pour les molécules suivantes ?

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
 d) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

- b) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
 e) CHBr=CHCl

- c) acide éthanoïque
 f) (aspirine)



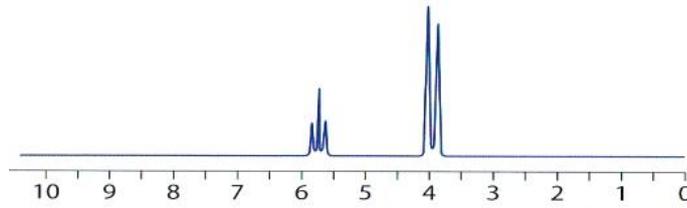
e) A quoi correspond le nombre de pics c'est-à-dire la multiplicité de chaque signal ?

On considère les deux molécules suivantes : g) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ et

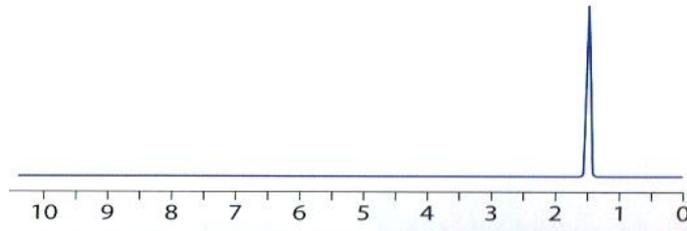
h) CH_3-CCl_3

Les deux spectres sont donnés ci-dessous :

Spectre VI



Spectre VII



Attribuer à chaque molécule son spectre RMN en le justifiant.

Compléter le tableau suivant:

Groupe de H équivalent	Nombre d'atomes d'hydrogène sur le ou les atomes de carbone <i>juste</i> adjacents	Nombre de pics du signal et nom du signal
- CH_2Cl		
- CHCl_2		
- CH_3		

Conclusion du e) : (niveau terminale, résultat relativement simpliste)

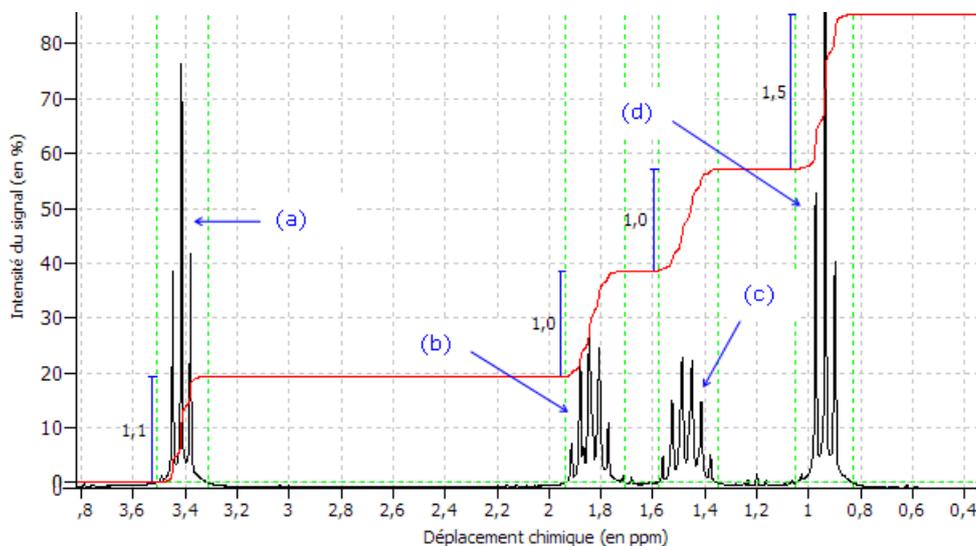
- relation entre le nombre d'atome voisins et le nombre de pics du signal du groupe de H équivalent en fonction de "n".

Nombre total d'atomes d'hydrogène voisins (c'est-à-dire portés par un carbone directement adjacent à celui portant les H du signal auquel on s'intéresse)	Nombre de pics du signal correspondant au groupe de H équivalent considéré ou « multiplicité »
n	

- Si le nombre de pics n'est pas bien discernable pour un signal (on parle alors de massif), la règle précédente ne s'applique pas.

Justifier le spectre du 1-bromobutane en remplissant le tableau suivant et en écrivant la formule développée de la molécule

Déplacement chimique δ (ppm) du signal	Nombre de pics	Nombre de H voisins sur carbone adjacent

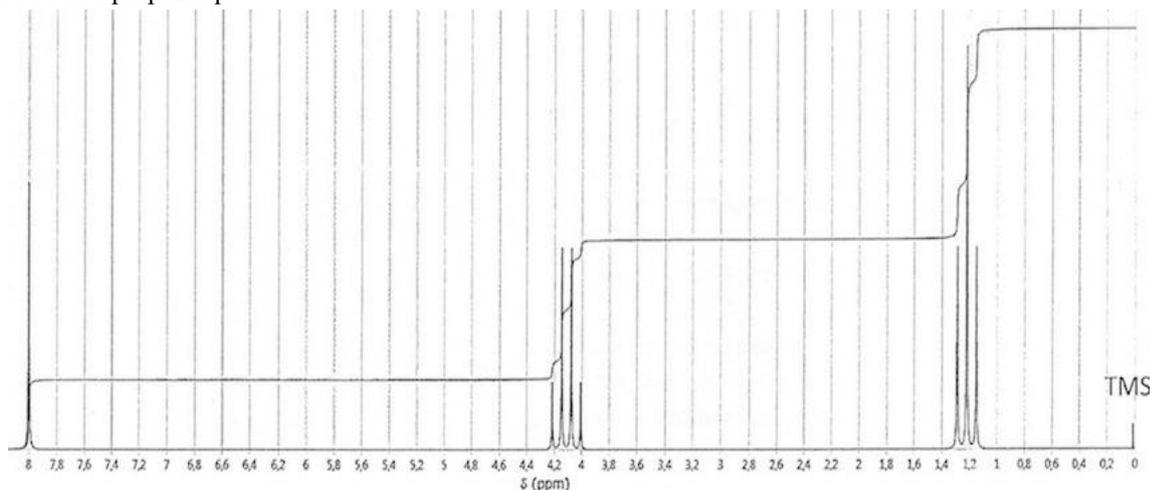


Que manque-t-il encore comme information pour permettre d'identifier parfaitement les massifs et les groupes de H équivalents ?

f) Une aide précieuse : la courbe d'intégration

La courbe d'intégration montre des marches dont la hauteur est proportionnelle au nombre de H impliqués pour chaque signal.

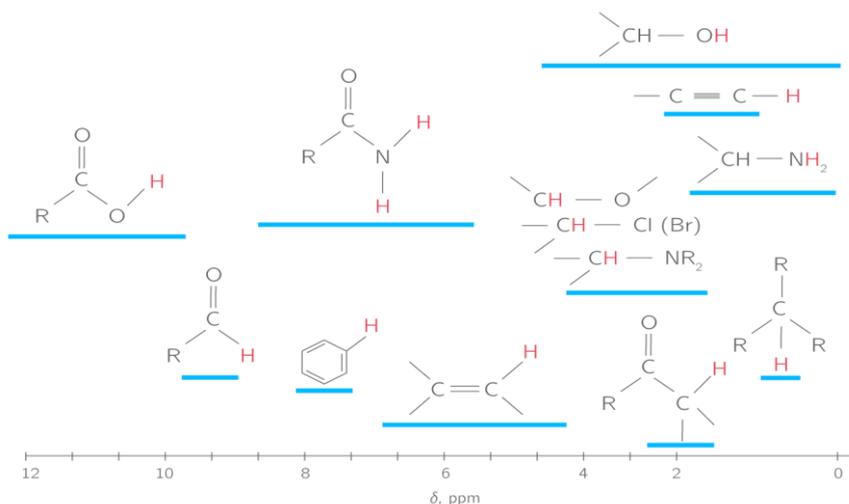
Spectre de l'acide propanoïque



Remplir le tableau suivant (à faire à chaque fois maintenant)

δ (ppm)	multiplicité	Nb de H « voisins »	Intégration (mm)	Nb de protons éq.	Correspondance (dessiner la molécule)
Total :mm				Nb total de H de la molécule :	
Ce qui donne mm par proton					

g) Confirmation (éventuelle) par l'utilisation de tables quand c'est possible



h) Comment interpréter un spectre RMN ?

- 1) Donner la formule brute de la molécule
- 2) En déduire le nombre de protons
- 3) Sur le spectre, compter le nombre de signaux pour en déduire le nombre de groupes de H équivalents.
- 4) D'après le spectre, remplir les 3 premières colonnes du tableau donné en g) à reproduire et éventuellement la colonne 4 si la courbe d'intégration est fournie.
- 5) Remplir la colonne 5 (facile si colonne 4 remplie) en s'aidant de la formule développée de la molécule pour trouver les groupes de H équivalents.
- 6) Remplir la dernière colonne en mettant en évidence le groupe de protons équivalents en couleur pour chaque ligne.
- 7) Si choix entre plusieurs spectres pour une molécule, faire le travail des étapes 3 à 6 pour chacun et en déduire le bon...