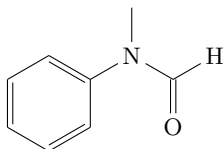


Exercices

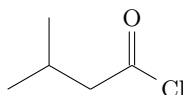
Application du cours

Exercice 1 : spectre IR de molécules monofonctionnels

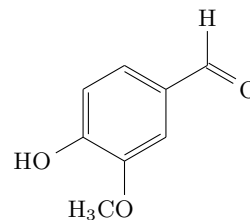
On donne les spectres IR des trois molécules suivantes. Dans chaque cas, et à l'aide de la table de nombres d'onde, attribuer les bandes les plus caractéristiques des spectres aux liaisons ou aux groupes fonctionnels de la molécule.



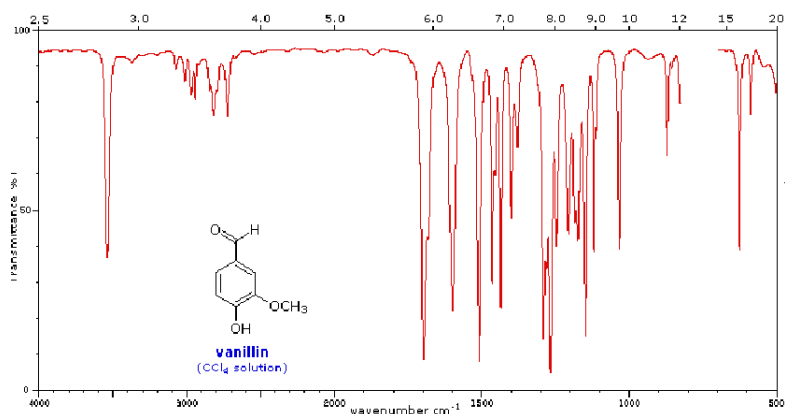
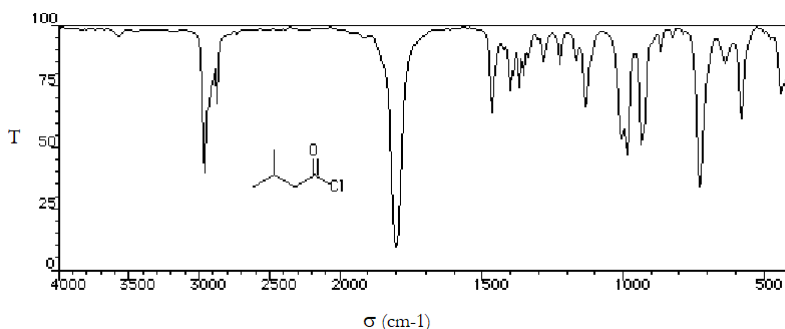
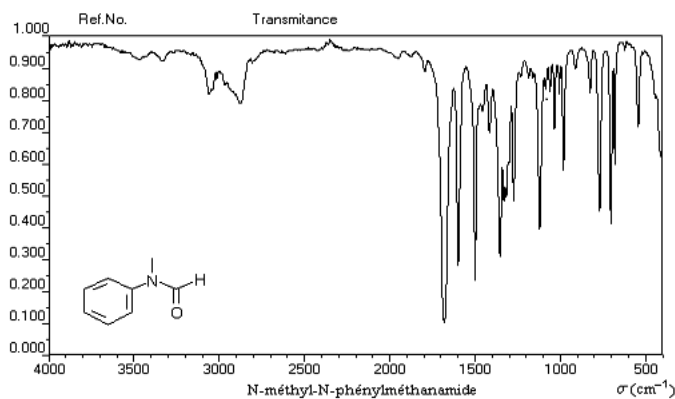
N-méthyl-N-phénylméthanamide



chlorure de 3-méthylpropanoyle

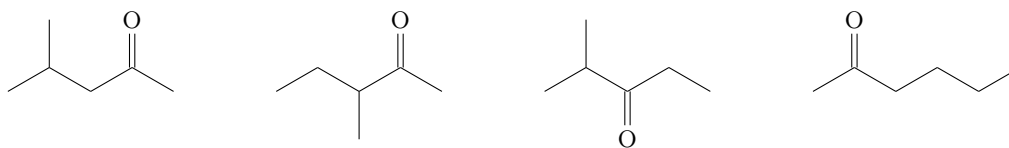


vanilline



Exercice 2 : spectres IR indistiguables

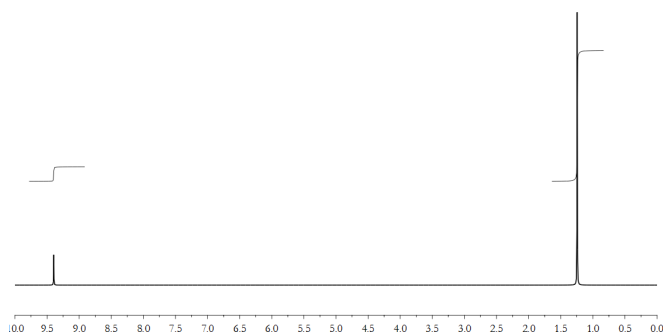
1. Nommer chacune des molécules suivantes.
2. Expliquer pourquoi leurs spectres IR sont quasiment indistiguables.



Exercice 3 : spectre de RMN du diméthylpropanal

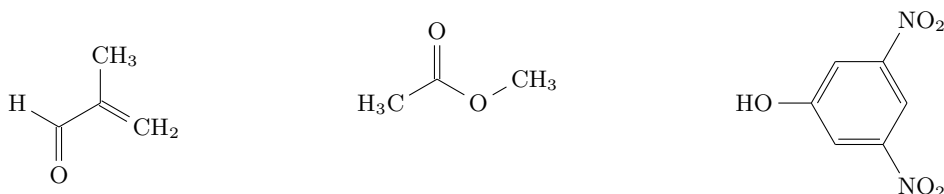
Le spectre de RMN ^1H est donné ci-dessous.

1. Représenter la molécule, et identifier le nombre de groupes de H magnétiquement équivalents.
2. Faire correspondre chacun des groupes de protons au signal qui lui correspond en utilisant seulement la table de déplacement chimique.
3. Faire correspondre chacun des groupes de protons au signal qui lui correspond en utilisant seulement la courbe d'intégration.



Exercice 4 : identification de molécules

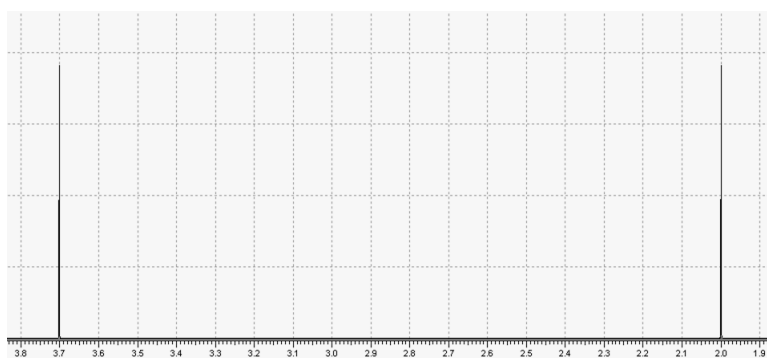
1. Identifier, dans chacune des trois molécule ci-dessous, les groupes de protons équivalents.



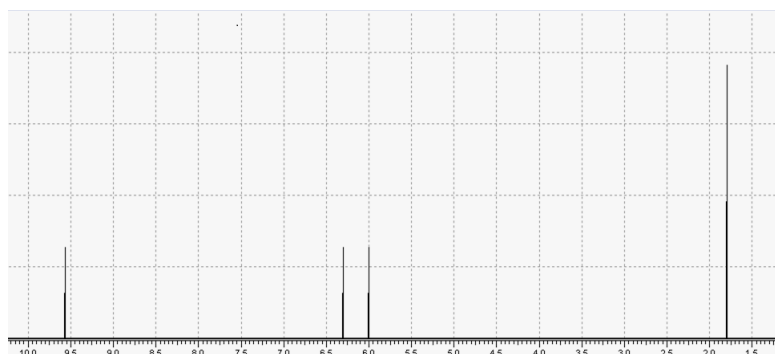
2. En déduire à quelle molécule correspond chacun des spectres ci-dessous.
3. Pour chacun des spectres, attribuer chaque signal au groupe de protons qui lui correspond. Attention ! les échelles des spectres sont différentes.



Spectre A



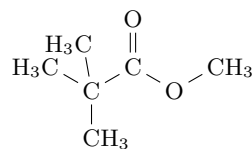
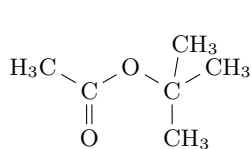
Spectre B



Spectre C

Exercice 5 : comparaison de deux esters

On considère les deux esters ci-dessous.



1. Auquel de ces deux esters correspond le spectre décrit par le tableau ci-dessous ?

groupe de protons	intégration	δ (ppm)
a	3	0,9
b	1	3,6

2. Décrire le spectre de l'autre ester.

Exercice 6 : prédiction de spectres de RMN d'halogénoalcanes

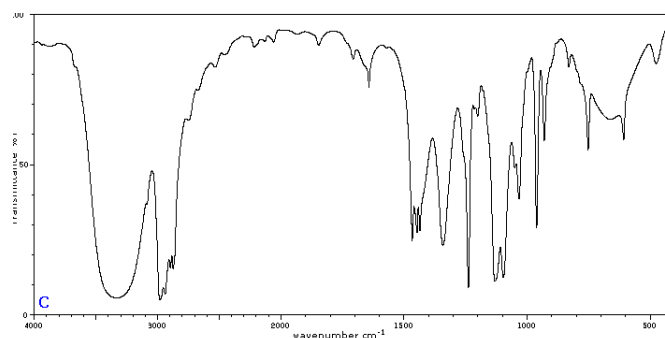
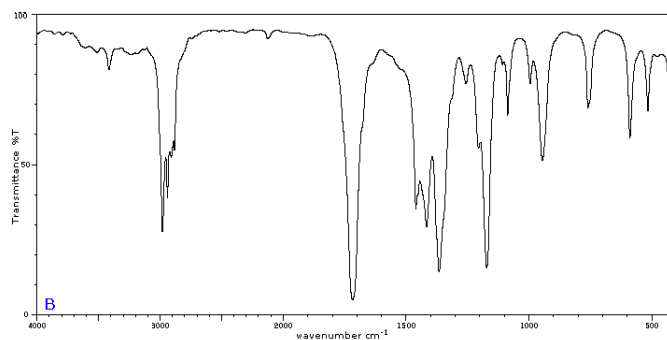
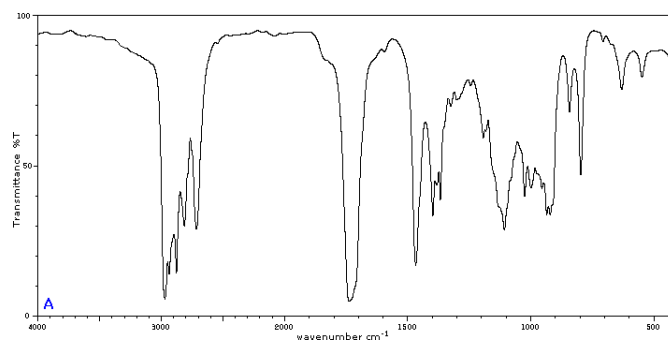
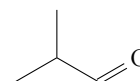
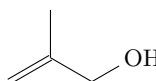
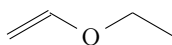
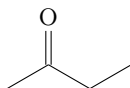
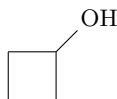
On considère les trois molécules : fluoroéthane, 1-chloro-2-iodoéthane et 1,2-dichloroéthane.

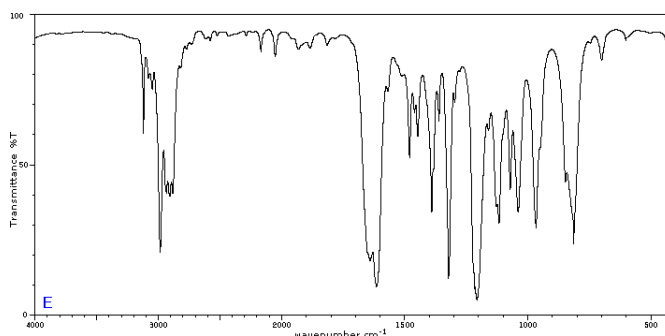
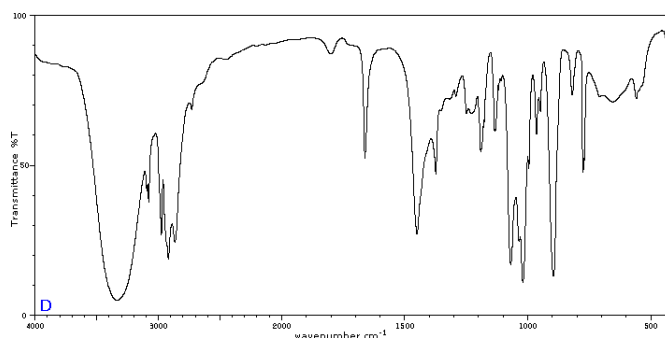
1. Identifier dans chaque cas le nombre de groupes de protons magnétiquement équivalents.
2. En déduire le nombre de signaux observé sur le spectre de RMN ^1H de chacune d'entre elles.
3. Déterminer la multiplicité de chacun des signaux.

Entraînement

Exercice 7 : identification de molécules par spectroscopie IR

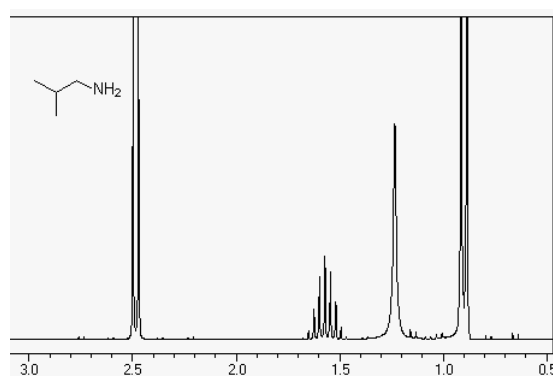
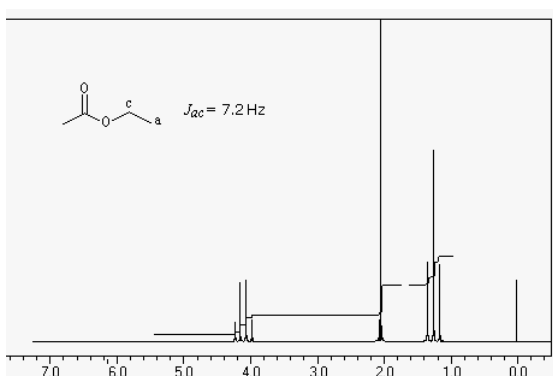
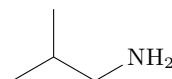
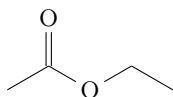
Les spectres des 5 molécules suivantes sont donnés ci-dessous. À l'aide de la table des nombres d'onde, attribuer à chaque molécule le spectre qui lui correspond. On justifiera les attributions en précisant les bandes qui permettent de discriminer les composés.





Exercice 8 : analyse de spectres

Analyser le plus complètement possibles les spectres des deux molécules suivantes : l'acétate d'éthyle (un solvant courant), et la 2-méthylpropan-1-amine.



Exercice 9 : identification de deux alcools

Dans cet exercice, on étudie les spectres IR et de RMN du proton de deux alcools.

1. Montrer que les deux spectres IR présentés sur les figures 1f et 1g peuvent effectivement correspondre à des spectres d'alcools.
2. Le spectre de RMN du proton présenté sur la figure 2 est celui du 2-méthylbutan-2-ol. Écrire la formule topologique de cet alcool, et interpréter le spectre.
3. Le spectre de RMN du proton présenté sur la figure 3 est celui d'un alcool de formule moléculaire $C_4H_{10}O$. Écrire tous les alcanes de formule C_4H_{10} . En déduire tous les alcools de formule $C_4H_{10}O$. En déduire la formule de l'alcool étudié.

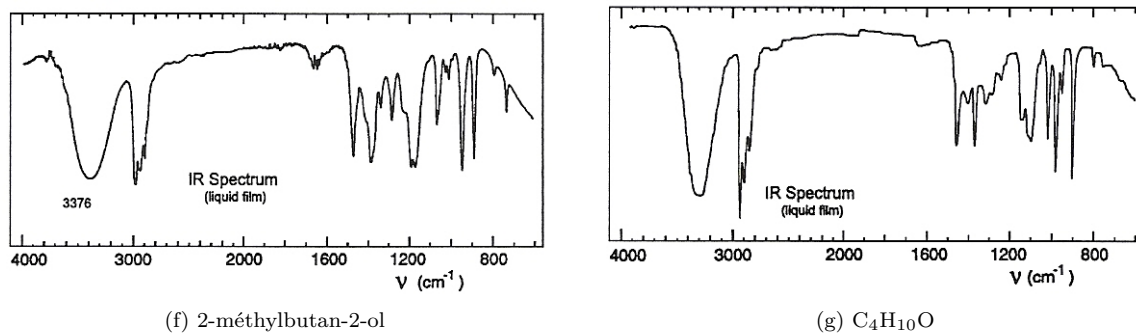


FIGURE 1 – Spectres IR de deux alcools.

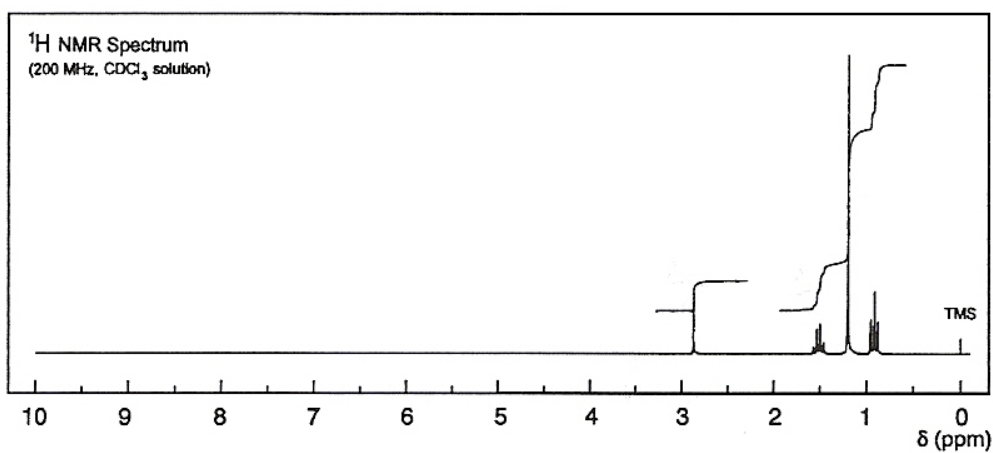


FIGURE 2 – Spectre RMN du proton du 2-méthylbutan-2-ol dans CDCl₃.

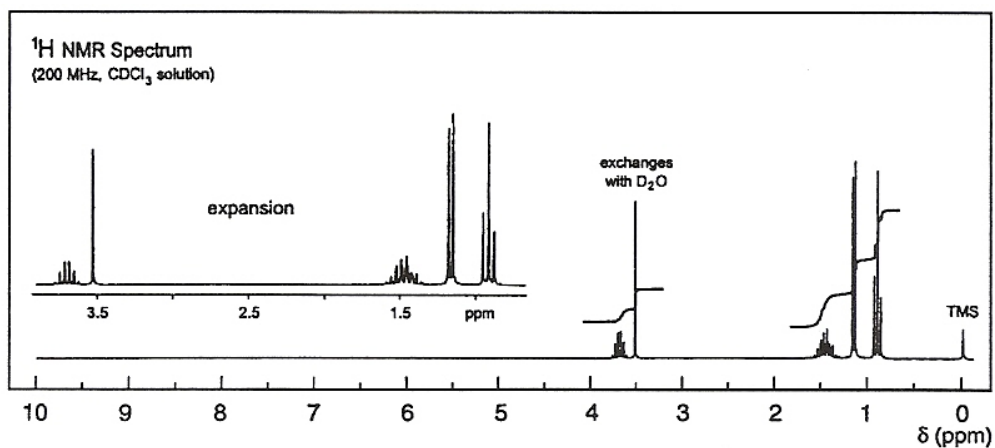
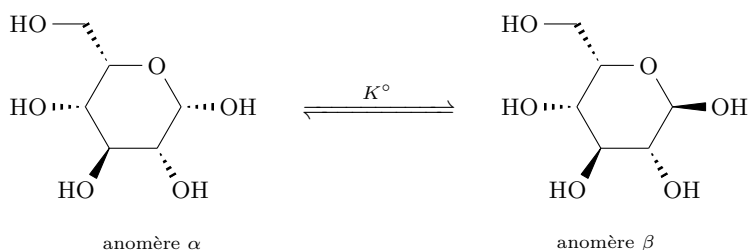


FIGURE 3 – Spectre RMN du proton de l'alcool C₄H₁₀O dans CDCl₃.

Exercice 10 : mutarotation du glucose

Les deux anomères α -D-glucopyranose et β -D-glucopyranose sont en équilibre en solution aqueuse.



Lorsqu'on réalise une solution de l'un ou l'autre à la concentration massique $c = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, le pouvoir rotatoire de la solution évolue et se stabilise à la valeur de 105° . La mesure est réalisée dans une cellule de longueur 1 dm.

1. Calculer la concentration de chaque stéréoisomère dans la solution à l'équilibre, ainsi que la proportion de chaque anomère.
2. En déduire la constante d'équilibre de la mutarotation de l'anomère α en anomère β .

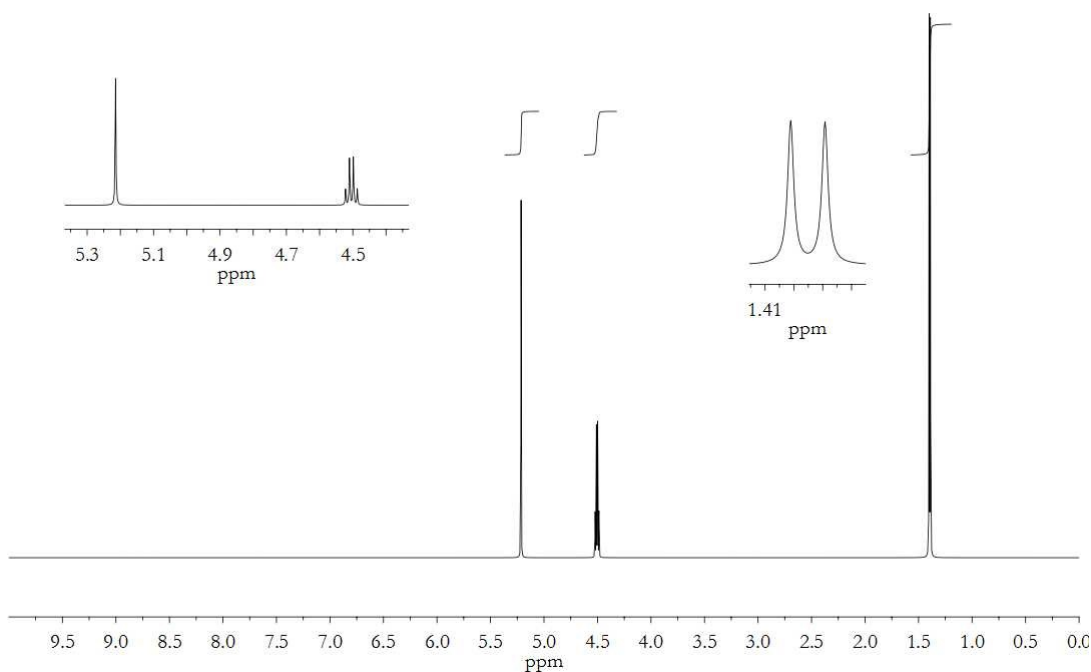
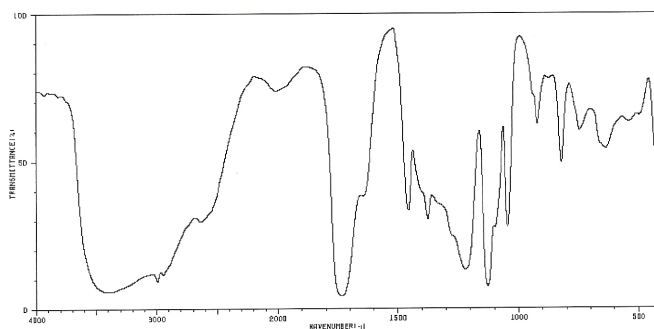
	anomère α	anomère β
pouvoirs rotatoires spécifiques ($^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$)	$[\alpha]_\alpha = 112$	$[\alpha]_\beta = 18,7$

Travaux dirigés

Exercice 1 : analyse spectroscopique de l'acide lactique

L'acide lactique est l'acide 2-hydroxypropanoïque. On donne ci-dessous son spectre IR (enregistré sur un film d'acide lactique pur) et son spectre de RMN du proton dans le DMSO deutérié.

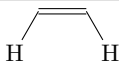
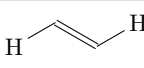
1. Quelles sont les bandes du spectre IR qui mettent en évidence les groupes caractéristiques de l'acide lactique ?
2. Que montre l'allure de la bande vers 3200 cm^{-1} sur l'organisation des molécules dans un film d'acide lactique pur ?
3. Interpréter complètement le spectre de RMN.

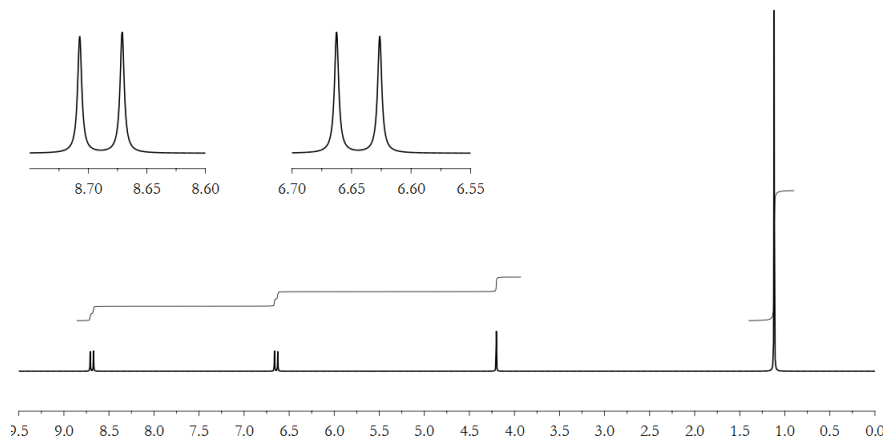


Exercice 2 : spectre de RMN d'un alcène

On donne ci-dessous le spectre de l'acide 4,4-diméthylpent-2-énoïque, réalisé dans le chloroforme deutérié CDCl_3 avec un spectromètre de 300 MHz.

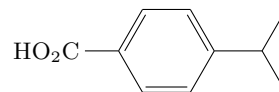
1. Représenter la molécule.
2. Quelles sont les bandes caractéristiques qui peuvent être observées sur son spectre IR ?
3. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN.
4. Montrer que deux protons sont couplés, et calculer la constante de couplage. En déduire si la configuration de la double liaison.

double liaison		
J (Hz)	6 à 12	12 à 18

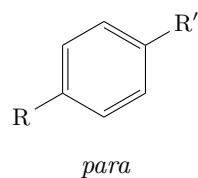
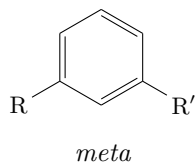
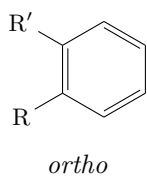
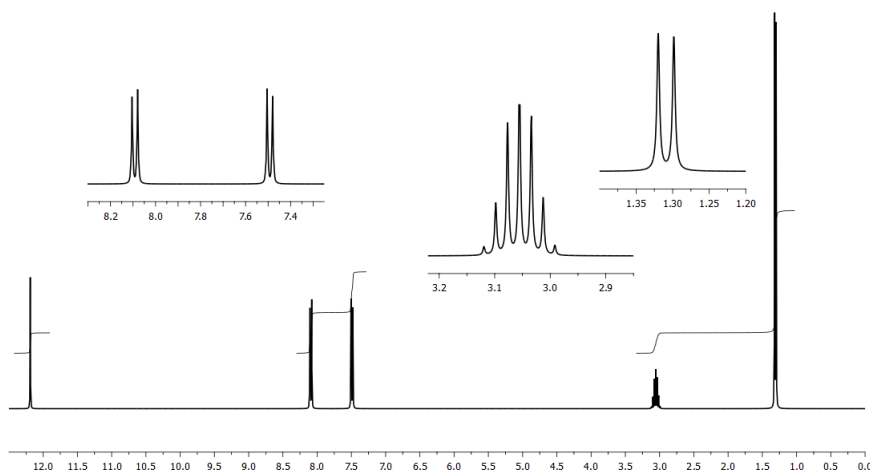


Exercice 3 : spectre RMN d'un composé aromatique

On considère l'acide carboxylique suivant, et son spectre de RMN ^1H enregistré sur un spectromètre de 300 MHz.

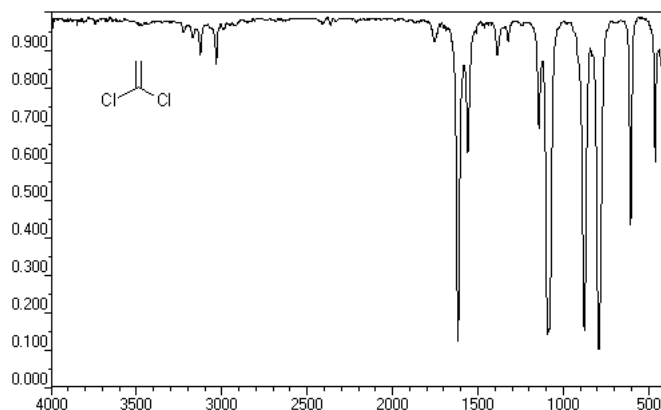


1. Expliquer le spectre le plus complètement possible.
2. Montrer que l'analyse du spectre permet d'affirmer que les deux substituants se trouvent en position *para* sur le cycle aromatique.

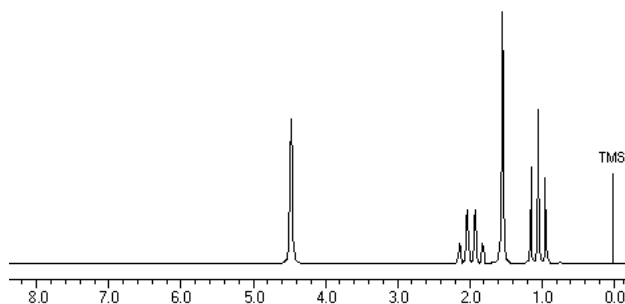


Exercice 4 : spectres d'alcènes

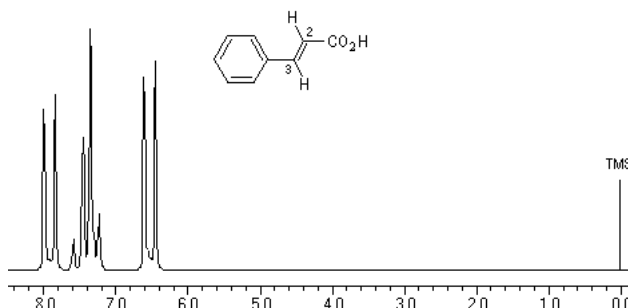
1. Attribuer le plus de bandes possibles du spectre IR du 1,1-dichloroéthène.



2. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN du proton du 2-méthylbut-1-ène.

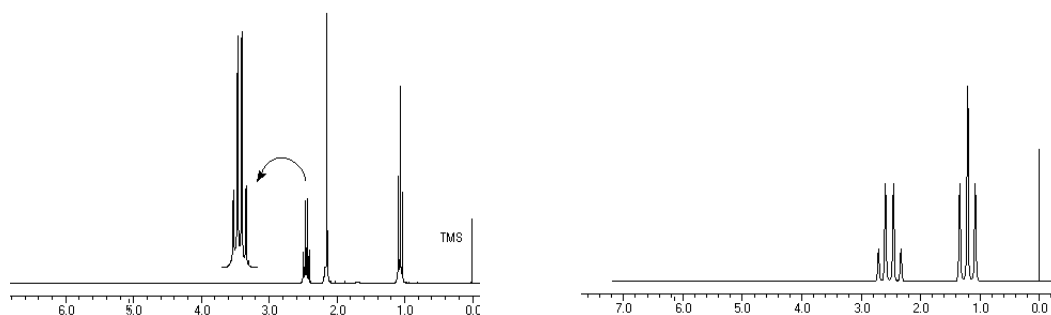


3. Interpréter le plus complètement possible le spectre de RMN de l'acide (*E*)-cinnamique.



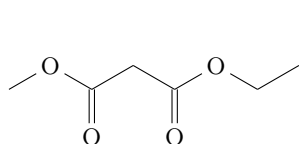
Exercice 5 : détermination de la structure de deux cétones

On donne les deux spectres de RMN du proton ci-dessous. L'un est celui d'une cétone à 4 atomes de carbone, et l'autre celui d'une cétone à 5 atomes de carbone. Déterminer la formule topologique de chacune de ces deux cétones, et interpréter complètement les spectres.

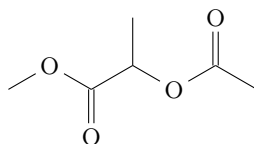


Exercice 6 : identification d'un diester

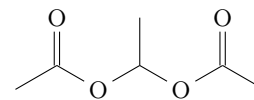
On cherche à identifier un composé organique de formule moléculaire $C_6H_{10}O_4$, dont on sait qu'il s'agit d'un diester parmi les trois suivants.



A

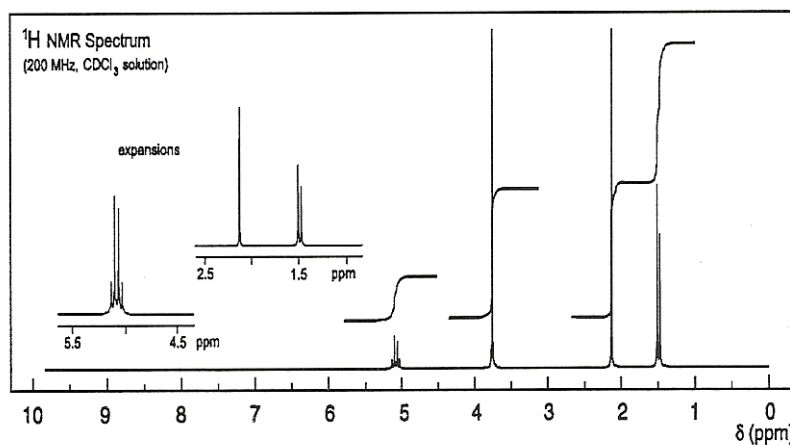
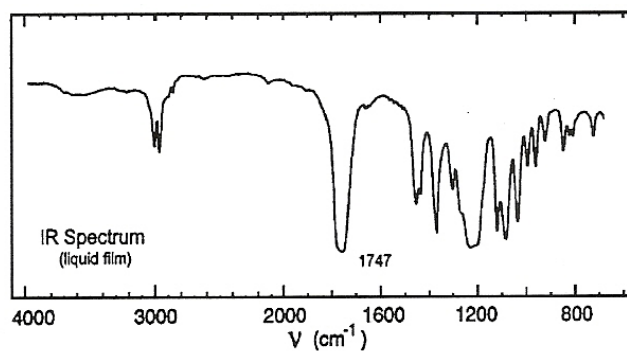


B



C

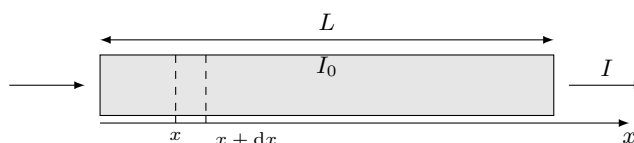
On donne ci-dessous les spectres d'absorption en infrarouge et de RMN du proton 1H de l'ester inconnu.



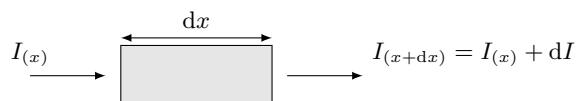
1. En procédant par élimination, déterminer quel est de **A**, **B** ou **C** l'ester inconnu.
2. Attribuer les bandes du spectre IR qui sont aisément identifiables.
3. Interpréter complètement le spectre de RMN.

Exercice 7 : loi de Lambert-Beer

Dans cet exercice, on cherche à montrer la loi de Beer-Lambert. On considère une cuve de longueur L et de section S contenant une substance à la concentration C qui absorbe la lumière à une longueur d'onde λ . Une lumière d'intensité I_0 entre dans la cuve. Lorsqu'un photon rencontre une molécule absorbante, il a une certaine probabilité d'être absorbé. L'intensité lumineuse décroît donc au fur et à mesure de son parcours à travers la cuve.



Pour analyser ce qui se passe, on considère une tranche de la cuve d'épaisseur dx entre les abscisses x et $x + dx$. La lumière entre dans cette tranche avec une intensité $I_{(x)}$ et en ressort avec une intensité $I_{(x+dx)}$. La variation d'intensité de la lumière est dI , soit $I_{(x+dx)} = I_{(x)} + dI$.



1. Quel est le signe de dI ?

On précise que l'intensité lumineuse correspond au nombre de photons qui traversent une surface unité par unité de temps. On appelle dt le temps nécessaire à un photon pour parcourir la distance dx .

2. Exprimer le nombre de photons qui entrent dans la tranche en x pendant l'intervalle de temps dt .

La probabilité qu'un photon soit absorbé dans la tranche d'épaisseur dx est proportionnelle à la probabilité que ce photon entre en collision avec une molécule absorbante.

3. Comment la probabilité de rencontre entre un photon (qui va en ligne droite) et une molécule varie-t-elle en fonction de l'épaisseur dx ? en fonction de la concentration en particules absorbante ? en fonction du nombre de photons entrant ?
4. En déduire à quoi le nombre de photons absorbés pendant l'intervalle de temps dt et dans la tranche dx est proportionnel. En déduire que :

$$dI = -\lambda \times C \times I_{(x)} \times dx$$

5. Établir l'expression de $I_{(x)}$.
6. Calculer l'intensité à la sortie de la cuve de longueur L . En déduire l'expression de l'absorbance.

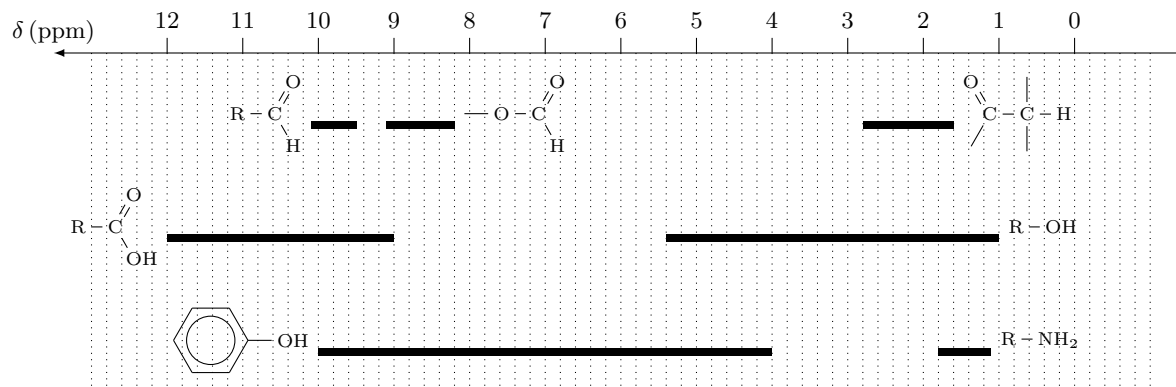
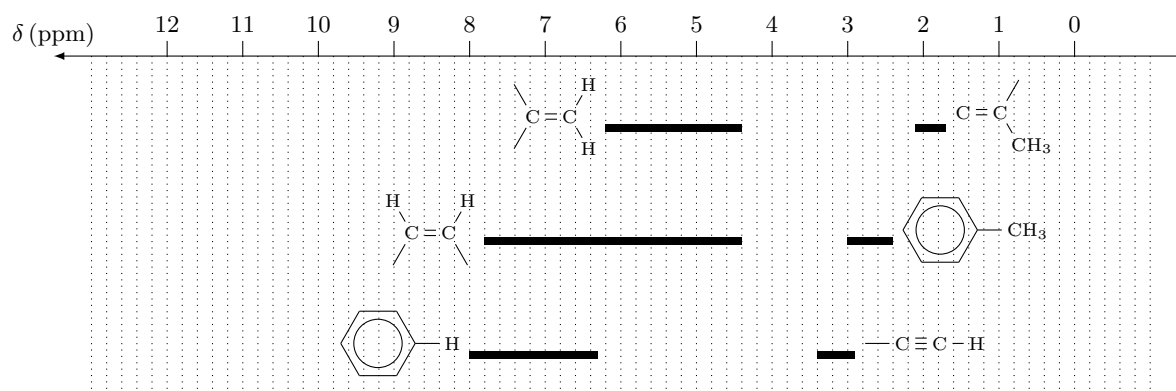
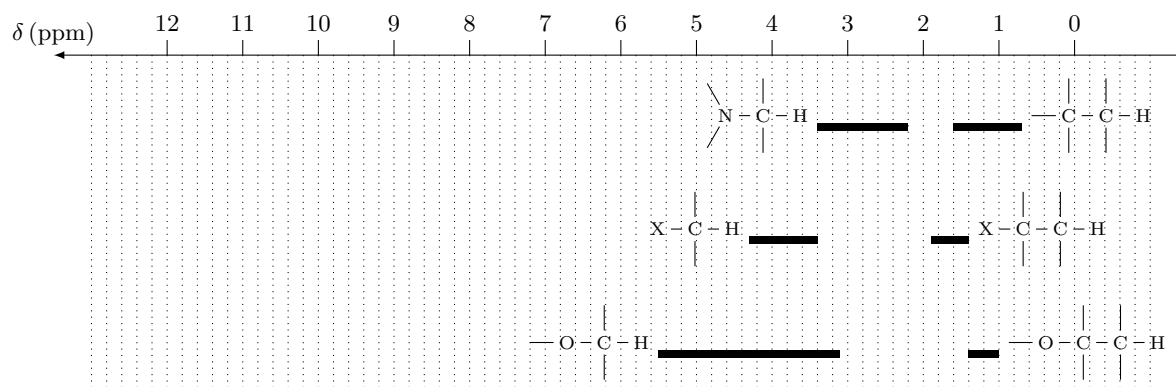
Tables

Tables de nombres d'onde en IR

liaison	fonction	nb d'onde (cm^{-1})	intensité
O – H	alcool libre	3580 – 3670	F, fine
O – H	alcool lié	3200 – 3400	F, large
N – H	amine, imine	3100 – 3500	m
N – H	amide	3100 – 3500	F
$\equiv \text{C} - \text{H}$	C AX ₂	3300 – 3310	m ou f
$= \text{C} - \text{H}$	C AX ₃	3000 – 3100	m
$= \text{C} - \text{H}$	C aromatique	3030 – 3080	m
C – H	C AX ₄	2800 – 3000	F
–CO – H	aldéhyde	2750 – 2900	m
O – H	acide carboxylique	2500 – 3200	F à m, large
C $\equiv$ C	anhydride chlorure d'acyle ester aldéhyde et cétone aldéhyde et cétone conjugués acide carboxylique aromatique	2100 – 2250	f
C $\equiv$ N		2120 – 2260	F ou m
C = O		1700 – 1840	F, 2 bandes
C = O		1770 – 1820	F
C = O		1700 – 1740	F
C = O		1650 – 1730	F
C = O		1620 – 1700	F
C = O		1680 – 1710	F
C = C		1625 – 1680	m
C = C		1455 – 1600	var, 3 ou 4 bandes
N = O		1510 – 1580	F, 2 bandes
		1325 – 1365	
C = N		1605 – 1680	F
N – H	amine ou amide	1560 – 1640	F ou m
C – H	C tétragonal	1415 – 1470	F
C – H	groupe méthyle	1365 – 1385	F, 2 bandes
C – O		1050 – 1450	F
C – C		1000 – 1250	F
C – F		1000 – 1040	F
C – Cl		700 – 800	F
C – Br		600 – 750	F
C – I		500 – 600	F

Légende : F : forte, m : moyenne, f:faible, var : variable.

Tables partielle de déplacements chimiques



Remarque : les limites des domaines de résonance ne sont qu'indicatives.

X est un atome d'halogène : F, Cl, Br ou I