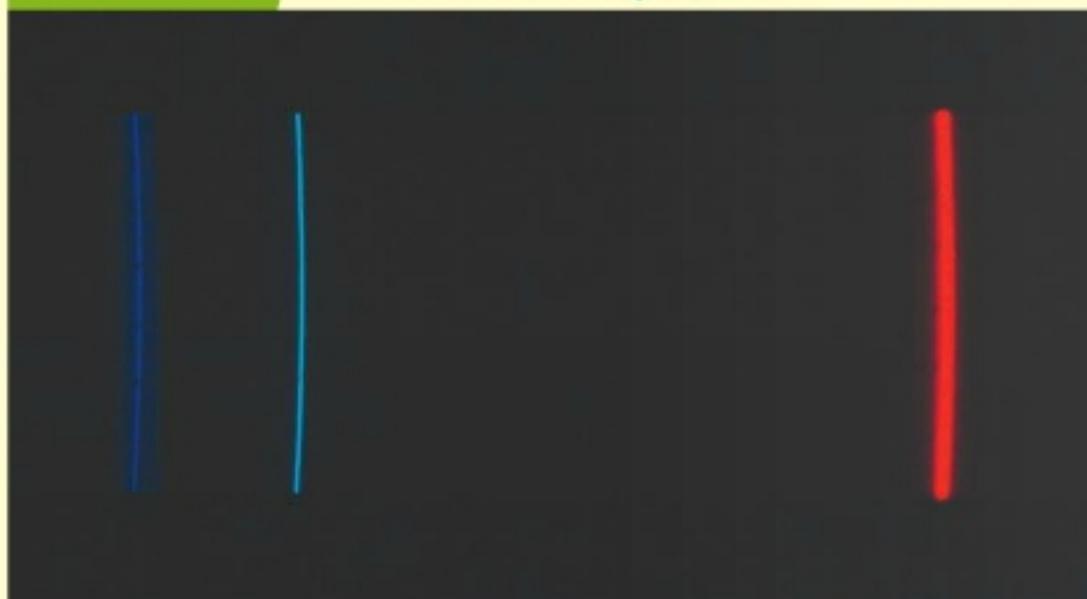


Évaluation diagnostique

Pour chaque situation présentée, proposer une réponse en argumentant.

Situation 1

Pour vérifier l'indispensable



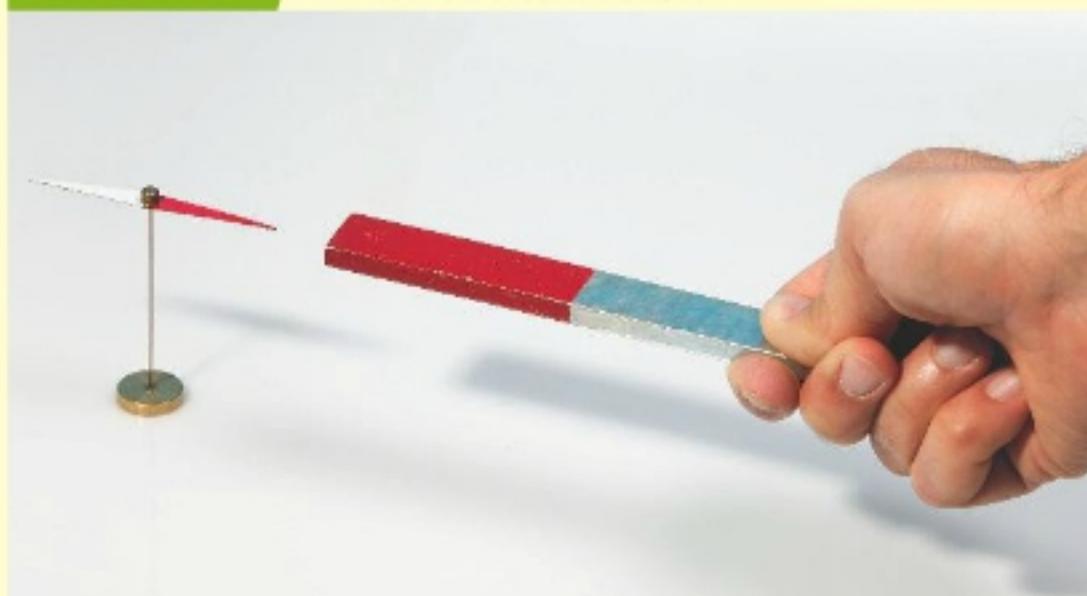
Une lampe à vapeur d'hydrogène émet une lumière polychromatique dont le spectre est donné ci-contre.

Pourquoi le spectre d'émission de l'hydrogène est-il discontinu ?

► **Activité 2**, p. 107

Situation 2

Pour amorcer la réflexion



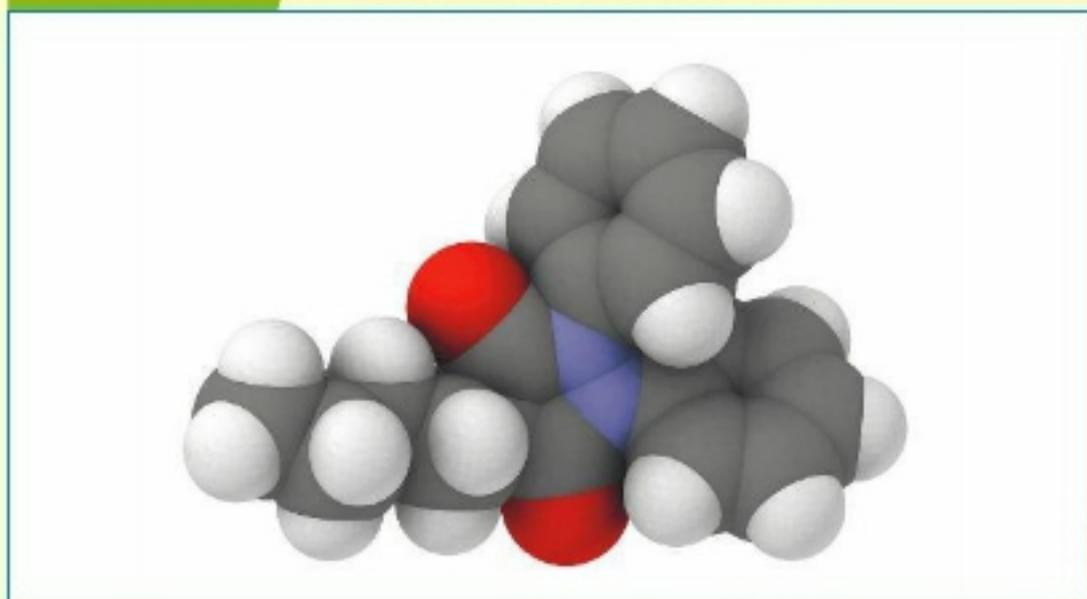
La présence d'un champ magnétique influence le comportement d'une aiguille aimantée.

Un noyau d'hydrogène peut-il être influencé par la présence d'un champ magnétique ?

► **Activité 2**, p. 107

Situation 3

Pour amorcer la réflexion



La phénylbutazone est un anti-inflammatoire. Sa molécule contient de nombreux atomes d'hydrogène.

La densité d'électrons est-elle la même autour de tous les atomes d'hydrogène de cette molécule ?

► **Activité 3**, p. 108

Spectres RMN du proton



La fonction des protéines végétales contenues dans ces légumes dépend directement de leur structure. Celle-ci peut être déterminée par RMN.

Les acquis des classes précédentes

- ▶ Un atome est d'autant plus **électronégatif** qu'il attire vers lui les électrons de la liaison covalente dans laquelle il est impliqué.
- ▶ Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence.
- ▶ Les atomes possèdent des **niveaux d'énergie** quantifiés.

Les compétences à acquérir

- 1. Savoir** ce qu'est le déplacement chimique en RMN.
- 2. Identifier** les protons équivalents et **relier** la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- 3. Utiliser** l'intégration d'un signal et **relier** un spectre RMN simple à une molécule organique donnée.

→ **Culture scientifique**
Imagerie par résonance magnétique (IRM)

RMN : découverte et applications

Le principe de la RMN a été découvert dans les années 1940. Cette technique est aujourd'hui largement utilisée en médecine et en biochimie.

Compétences scientifiques évaluées

- Faire preuve de curiosité.
- Extraire une information utile.

Étude de document

Les atomes possèdent des niveaux d'énergie quantifiés. De la même manière, certains noyaux atomiques placés dans un champ magnétique ont deux niveaux d'énergie nucléaires quantifiés. La **résonance magnétique nucléaire**, ou RMN, est la propriété qu'ont ces noyaux atomiques de changer de niveau d'énergie sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique.

Cette propriété est découverte et mesurée en 1938 par I. I. Rabi, ce qui lui vaut le prix Nobel de Physique en 1944. De manière indépendante, F. Bloch, à Stanford, et E. M. Purcell, à Harvard, réalisent des mesures de RMN avec une autre technique, dite par induction magnétique, à la base de celle qui est utilisée actuellement. Ils reçoivent pour cela le prix Nobel de Physique en 1952.

En 1950, W. Proctor et W. Dickinson découvrent que les niveaux d'énergie nucléaires dépendent de l'environnement électronique des noyaux : un noyau entouré de nombreux électrons n'interagit pas de la même manière avec un champ magnétique extérieur qu'un noyau entouré de peu d'électrons. Ils introduisent alors la notion de **déplacement chimique**, qui caractérise un noyau dans un environnement électronique donné : plus la densité d'électrons autour d'un noyau est importante, plus son déplacement chimique est faible.

Aujourd'hui, les principales applications de la RMN touchent les domaines de la biologie et de l'imagerie médicale.

En biologie, elle vise à déterminer la structure tridimensionnelle de molécules complexes, telles les prions par exemple (Fig. 1). Il s'agit de protéines à repliement anormal, qui peuvent générer des maladies du système neuronal telles que la maladie de Creutzfeldt-Jakob.

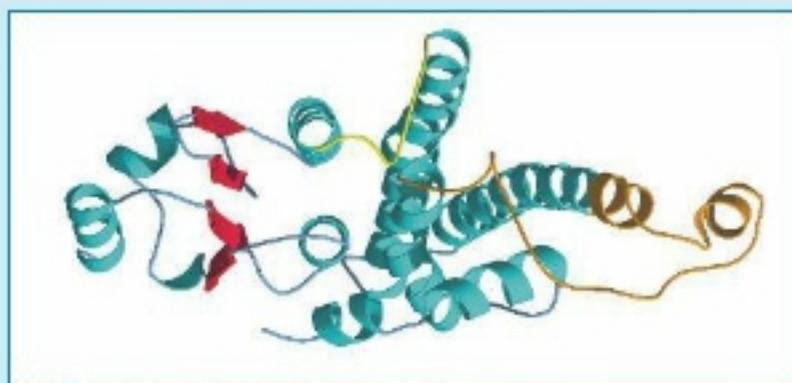
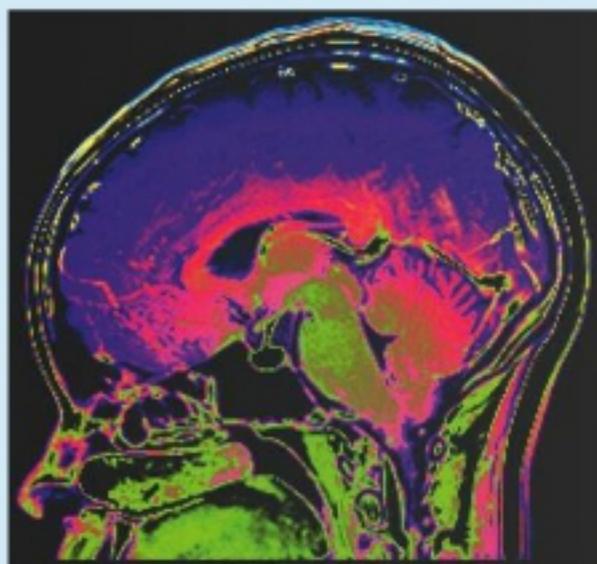


Fig. 1 Modélisation de la structure d'un prion.



En médecine, l'IRM, imagerie par résonance magnétique, basée sur le principe de la RMN, permet d'obtenir des images bi- ou tridimensionnelles de parties internes du corps. Cette technique d'imagerie est principalement utilisée pour l'investigation du cerveau (Fig. 2) et de la moelle épinière, du cœur, des muscles et des tumeurs.

Fig. 2 Image du cerveau obtenue par IRM.

Pistes de réflexion

- 1 Que signifie le sigle RMN ?
- 2 Expliquer ce qu'est la RMN en reformulant le premier paragraphe du texte. Faire un schéma rendant compte du phénomène.
- 3 **B2i** Rechercher, éventuellement sur Internet, ce qu'est l'induction magnétique.
- 4 Que caractérise le déplacement chimique ? Comment évolue-t-il en fonction de la densité électronique autour d'un noyau ?
- 5 Il existe une RMN dite du proton, qui est la résonance magnétique des noyaux d'atomes d'hydrogène.

- a. De quoi est constitué un noyau d'hydrogène ?
 - b. Justifier le nom de « RMN du proton ».
- 6 Rappeler les noms, cités dans le texte, des différents scientifiques ayant permis des avancées dans la connaissance de la RMN et préciser l'objet de leur étude.
 - 7 Donner les deux principaux domaines d'application de la RMN et citer quelques exemples.

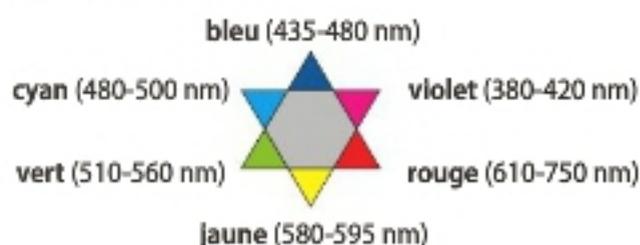
Pour conclure

- 8 En vous aidant des réponses aux questions 4 et 5, expliquer comment, selon vous, la technique de RMN permet d'accéder à la structure des molécules.

Compétence 2

> Exploiter des spectres UV-visible

Donnée. Étoile chromatique :



8 QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s) dans chaque cas.

- Les limites de longueurs d'onde du domaine visible sont :
 a 40-80 nm ; b 400-800 nm ; c 400-800 μm .
- Un groupe d'atomes responsable d'une absorption caractéristique est un :
 a chronophage ; b photophore ; c chromophore.
- Les longueurs d'onde du domaine ultraviolet sont :
 a plus grandes que celles du visible ;
 b plus petites que celles du visible.

9 QROC

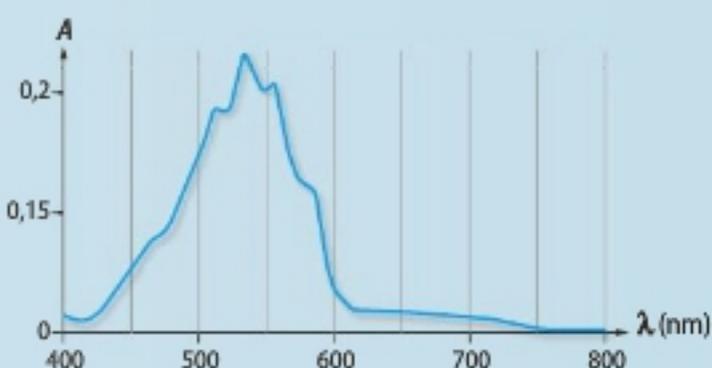
La spectroscopie d'absorption est une technique d'analyse dans laquelle on fait passer une radiation à travers une solution.

- Que peut-on dire des intensités des faisceaux entrant et sortant ?
- À quoi cela correspond-il sur le plan énergétique ?
- Qu'est-ce que l'absorbance d'une solution ?
- Justifier le fait qu'il s'agit d'une grandeur sans unité.

EXERCICE RÉSOLU

10 Solution de permanganate de potassium

Voici le spectre d'une solution aqueuse de permanganate de potassium.



- Dans quel(s) domaine(s) de longueurs d'onde cette solution absorbe-t-elle le plus ?
- En déduire la couleur de la solution.
- Quelle est l'allure du spectre de la lumière blanche après passage dans la solution ?

- À quelle longueur d'onde faut-il régler le spectrophotomètre pour analyser des solutions de permanganate de potassium ?

Aides et méthodes

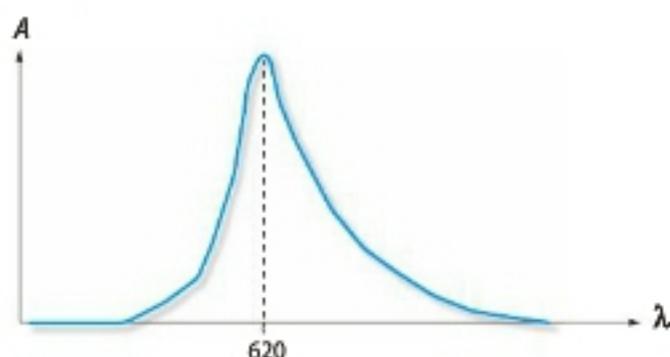
- La couleur observée est la couleur complémentaire de celle qui est absorbée.

Solution

- C'est autour de $\lambda = 540 \text{ nm}$, c'est-à-dire dans le vert, qu'elle absorbe le plus.
- La solution apparaît de la couleur complémentaire du vert, donc violet.
- Il y a une bande sombre là où devrait être le vert dans le spectre continu allant du rouge au violet.
- Il faut se placer au maximum d'absorption, soit 540 nm.

11 Spectre et couleur

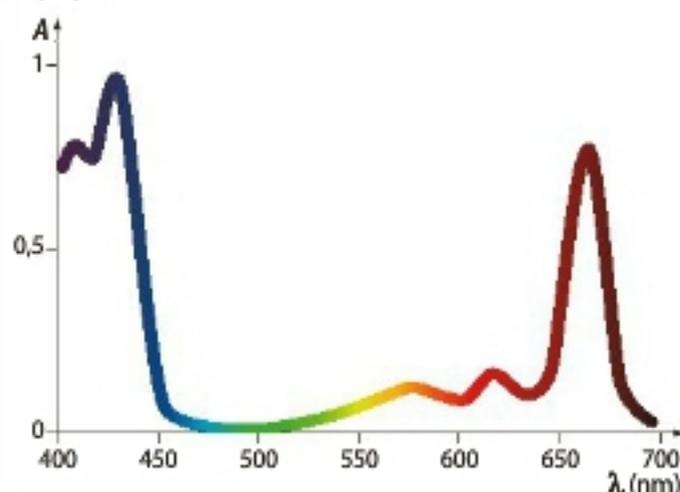
Afin de tracer le spectre d'absorbance du sulfate de cuivre, on utilise un spectrophotomètre. L'allure du spectre est donnée ci-dessous :



- Préciser le nom et l'unité des grandeurs portées en abscisse et en ordonnée sur le spectre.
- Pour quelle longueur d'onde la solution de sulfate de cuivre présente-t-elle un maximum d'absorption ?
- À quel domaine de longueurs d'onde cela correspond-il ?
- Quelle est la couleur de la solution ?

12 Solution colorée

On donne le spectre d'absorption d'une solution aqueuse de chlorophylle :



- Indiquer, en justifiant, la couleur des radiations absorbées.
- En déduire la couleur de la solution.

Animation

Identifier des molécules

Le spectre d'une molécule en RMN du proton permet de déterminer l'entourage des atomes d'hydrogène et d'accéder à la formule développée.

Compétences scientifiques évaluées

- Formuler des hypothèses pertinentes.
- Communiquer et argumenter en utilisant un vocabulaire scientifique adapté.

Pour commencer (situation déclenchante)

Victor, assistant technique dans un laboratoire de recherche, a, par maladresse, mélangé des échantillons contenant tous deux une molécule de formule brute $C_2H_3Cl_3$, mais de formules développées différentes **A** et **B**. Il sait qu'un spectre RMN pourra l'aider à les identifier. Les spectres qu'il obtient sont donnés **figure 1**.

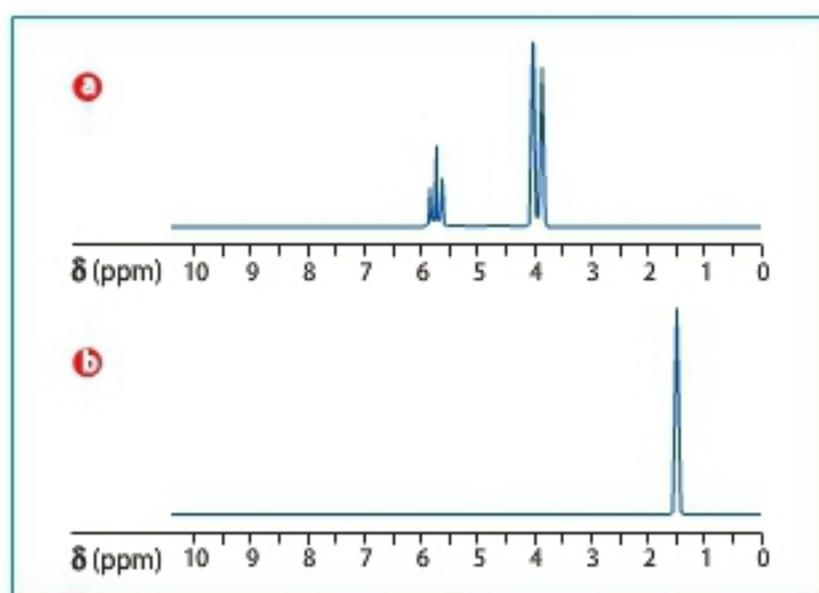
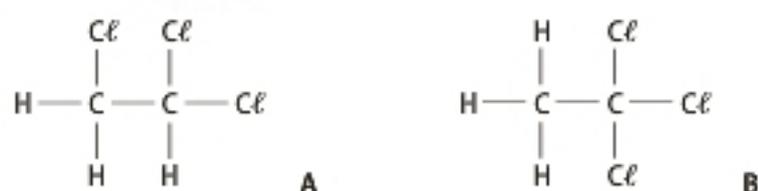


Fig. 1 Spectres RMN des deux molécules.

Investigation

Comment identifier la formule développée des molécules à partir de leur spectre RMN ?

Quelques idées (hypothèses)

- Rebecca : « Les atomes d'hydrogène sont tous les mêmes ! »
- Yoan : « Il faut regarder le nombre d'atomes d'hydrogène dans la molécule. »
- Nathan : « La position des atomes d'hydrogène dans les deux molécules n'est pas la même ! »

Étude de documents (recherche de validation)

Piste n° 1

L'allure du spectre RMN d'une molécule dépend de l'entourage des noyaux d'atomes d'hydrogène de la molécule, appelés protons.

1 a. Considérer chaque atome d'hydrogène dans les deux molécules. Pour chacun, indiquer les atomes voisins par ordre de « proximité » : d'abord les atomes qui lui sont directement liés par liaison covalente, puis les atomes directement liés aux premiers voisins, etc.

b. Que dire du voisinage des atomes d'hydrogène dans la molécule **B** ?

c. Regrouper les atomes d'hydrogène de la molécule **A** en fonction de leur voisinage.

Des protons qui ont le même environnement dans la molécule sont dits équivalents. Ils donnent un seul groupe de pics sur le spectre RMN.

d. Attribuer un spectre RMN à chaque molécule.

Piste n° 2

Le pic, ou groupe de pics, engendré par un groupe de protons équivalents est d'autant plus éloigné de l'origine du spectre que la densité électronique autour du proton est faible.

2 a. Rappeler la définition de l'électronégativité et classer les atomes présents dans les deux molécules en fonction de leur électronégativité.

b. En s'aidant des questions **1.a** et **2.a**, déterminer l'importance relative des densités électroniques autour des protons des différents groupes.

c. Justifier la position des pics correspondant à chaque groupe de protons.

Piste n° 3

Pour chaque groupe de protons équivalents, la présence de protons voisins engendre sur le spectre un groupe de pics, ou multiplet, au lieu d'un pic simple.

3 a. Déterminer le nombre de protons voisins de chaque groupe de protons équivalents.

b. En utilisant les spectres de la **figure 1**, donner le nombre de pics correspondant à chaque groupe de protons équivalents.

c. En comparant les résultats des deux questions précédentes, indiquer comment sont reliés le nombre de pics correspondant à un groupe de protons équivalents et le nombre de protons voisins.

Pour conclure

4 Récapituler les trois éléments d'un spectre RMN qui permettent d'identifier la formule développée d'une molécule et préciser comment on les utilise.

Animation

Interpréter la hauteur des pics

La hauteur des pics d'un spectre RMN est directement reliée à la composition de la molécule.

Compétences scientifiques évaluées

- Formuler des hypothèses pertinentes.
- Communiquer et argumenter en utilisant un vocabulaire scientifique adapté.

Pour commencer (situation déclenchante)

Au cours de son stage de recherche, Sarah réalise le spectre RMN de la molécule de 1-chloropropane de formule semi-développée $H_3C-CH_2-CH_2-Cl$ (Fig. 1). Elle comprend la position et la multiplicité des pics, mais reste intriguée par leur différence de hauteur...

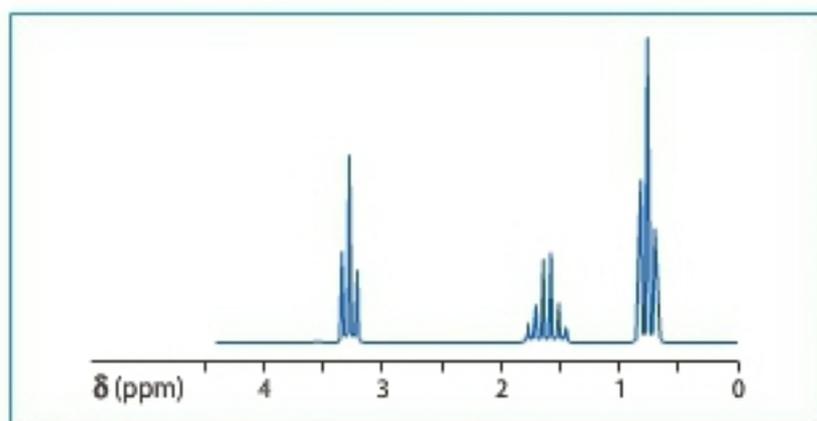


Fig. 1 Spectre RMN du 1-chloropropane.

Investigation

Comment interpréter la hauteur des pics d'un spectre RMN ?

Quelques idées (hypothèses)



Étude de document (recherche de validation)

Attribuer les groupes de pics

- a. Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans la molécule ?
- b. Combien de protons voisins possède chaque groupe de protons équivalents ?
- c. En déduire la multiplicité des pics engendrés par chaque groupe de protons équivalents.
- d. En analysant leur voisinage, attribuer un multiplet à chaque groupe de protons équivalents.

Analyser la hauteur des pics

- a. Comparer la hauteur des deux triplets.
 - b. Quelle différence y a-t-il entre les deux groupes de protons équivalents qui engendrent ces deux triplets ?
 - c. En déduire de quoi dépend la hauteur de deux groupes de pics de même multiplicité.
- a. Comparer la hauteur des pics du sextuplet et du triplet de plus grand déplacement chimique.
 - b. De combien de protons sont composés les groupes engendrant ces deux multiplets ?
 - c. En s'aidant du tableau suivant, calculer l'aire sous chacun de ces deux multiplets.

Déplacement chimique (ppm)	Aire sous la courbe (unité arbitraire)
3,324	256
3,302	508
3,280	249
1,672	31
1,648	159
1,625	321
1,601	315
1,579	155
1,555	33

- d. Que constate-t-on en comparant les deux aires et le nombre de protons des multiplets ?

On représente parfois la courbe dite d'intégration. La hauteur des paliers qui la constituent est proportionnelle à l'aire sous le spectre (Fig. 2).

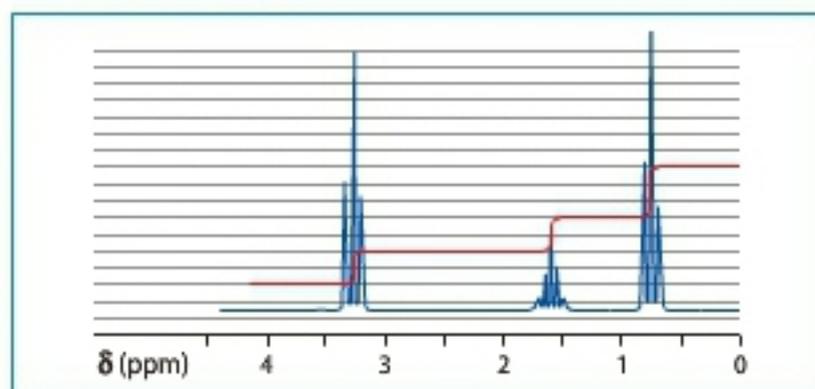


Fig. 2 Spectre avec sa courbe d'intégration.

Pour conclure

- a. Comparer les hauteurs relatives des trois paliers de la courbe d'intégration.
- b. Comment la courbe d'intégration permet-elle d'accéder au nombre de protons de chaque groupe de protons équivalents ?

1 Principe des spectres RMN du proton

> Activités 1 et 2

● Niveaux énergétiques

Lorsqu'un noyau d'hydrogène, ou proton, est placé dans un champ magnétique, il peut se retrouver dans deux états d'énergie différents. La différence d'énergie ΔE entre ces deux niveaux est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique imposé.

Un proton soumis à un champ magnétique peut passer du niveau d'énergie inférieur vers le niveau supérieur si on le soumet à une onde électromagnétique de fréquence ν , appelée **fréquence de résonance**, telle que $\Delta E = h\nu$ (Fig. 1).

Le transfert d'un proton entre deux niveaux d'énergie provenant de la présence d'un champ magnétique est le phénomène de **résonance magnétique nucléaire (RMN)** du proton.

● Effet d'écran. Blindage

Les électrons à proximité du proton – provenant des liaisons covalentes ou des atomes voisins – sont en mouvement et diminuent l'effet du champ magnétique extérieur : c'est l'**effet d'écran** ou **blindage**.

La fréquence de résonance d'un proton dépend donc de son blindage. Si la densité électronique autour d'un proton est importante, l'effet d'écran ou le blindage sont importants et le champ magnétique effectivement ressenti est faible. La fréquence de résonance de ce proton est alors faible.

Tous les protons d'une même molécule n'ont donc pas un comportement équivalent vis-à-vis d'un même champ magnétique extérieur.

● Déplacement chimique

Afin de pouvoir comparer toutes les mesures de RMN, on ajoute une molécule de référence dans les échantillons analysés : le tétraméthylsilane (TMS) (Fig. 2), inerte vis-à-vis des molécules étudiées, volatil et dont les protons présentent un blindage très fort.

Le champ magnétique ressenti par cette référence étant très faible, la fréquence mettant ses protons en résonance l'est également. Le TMS donne un pic qui sera l'origine de l'échelle.

Pour un proton donné dans une molécule, on définit le **déplacement chimique δ_i** , en parties par millions (ppm), par :

$$\delta_i = 10^6 \cdot \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

ν_i fréquence de résonance du proton (en Hz)
 ν_{ref} fréquence de résonance du TMS (en Hz)
 ν_0 fréquence du rayonnement envoyée sur l'échantillon (en Hz)

Le déplacement chimique est une grandeur sans dimension, indépendante du champ magnétique et de la fréquence du rayonnement utilisé. Il caractérise donc un proton dans un environnement donné.

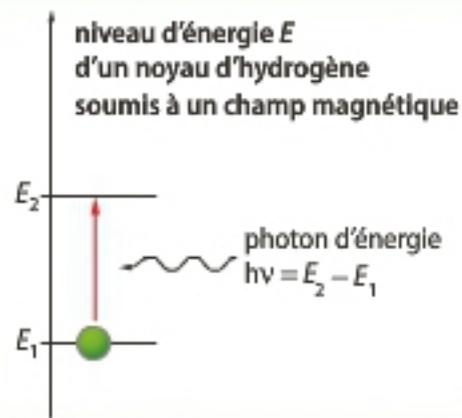


Fig. 1 Transfert d'un proton d'un niveau d'énergie à l'autre par résonance magnétique nucléaire.

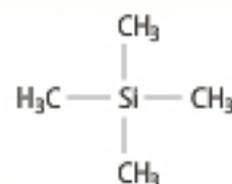


Fig. 2 Formule semi-développée du TMS.

Repère

Les déplacements chimiques étant de l'ordre du millionième, on préfère donner leur valeur sans utiliser de puissance de 10. On les exprime alors en ppm.

Le ppm n'est pas une unité, mais signifie que la valeur réelle est le millionième de celle qui est donnée : $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$.

Sur un spectre RMN du proton, les signaux de résonance des protons sont disposés sur un axe horizontal, orienté vers la gauche, représentant le déplacement chimique (en ppm).

Exemple

La **figure 3** présente le spectre RMN du chloroforme, de formule brute CHCl_3 . Le proton du chloroforme présente un pic pour un déplacement chimique de 7,3 ppm. On observe également un pic à 0 ppm, correspondant à la référence (TMS).

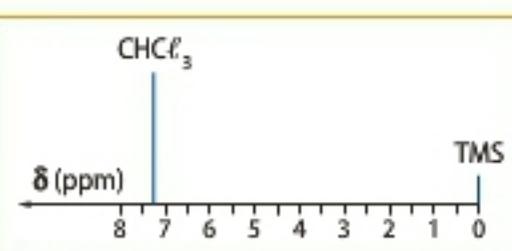


Fig. 3 Spectre RMN du proton du chloroforme.

● Lien entre structure de la molécule et déplacement chimique

Lorsque, dans une molécule, un proton est proche d'un atome électronégatif, les électrons entourant le proton sont déplacés vers cet atome et la densité électronique autour du proton est faible. L'effet d'écran est donc plus faible (le champ magnétique ressenti est plus important). On dit que le proton est **déblindé**.

Plus un proton est déblindé, plus il ressent un champ magnétique intense et plus sa fréquence de résonance est grande, donc plus son déplacement chimique est important.

Exemple

Dans la molécule de chloroforme, il y a trois atomes de chlore très électronégatifs. Le proton de cette molécule est donc beaucoup plus déblindé que les protons du TMS. Son déplacement chimique est beaucoup plus important (**Fig. 3**).

→ Exercices 1 à 5

Repère

Les atomes sont d'autant plus électronégatifs qu'on se déplace vers la droite et vers le haut de la classification périodique des éléments.

2 Analyse d'un spectre RMN

> **Activité 3**

● Protons équivalents

Le déplacement chimique d'un proton dépend de la densité électronique autour de lui.

Des protons qui ont le même environnement dans la molécule sont équivalents : ils ont le même déplacement chimique.

Exemples

Dans la molécule de bromoéthane (**Fig. 4**), les deux protons sur l'atome de carbone portant l'atome de brome sont équivalents et les trois protons sur l'autre atome de carbone sont équivalents.

Dans le 1-chloro-2,2-diméthylpropane (**Fig. 5**), il y a 9 protons équivalents (en rouge), puis deux protons équivalents (en vert), différents des premiers. Sur le spectre RMN de cette molécule, on observe deux pics : un pour chaque groupe de protons équivalents.

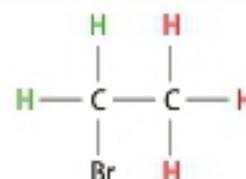


Fig. 4 Formule développée du bromoéthane.

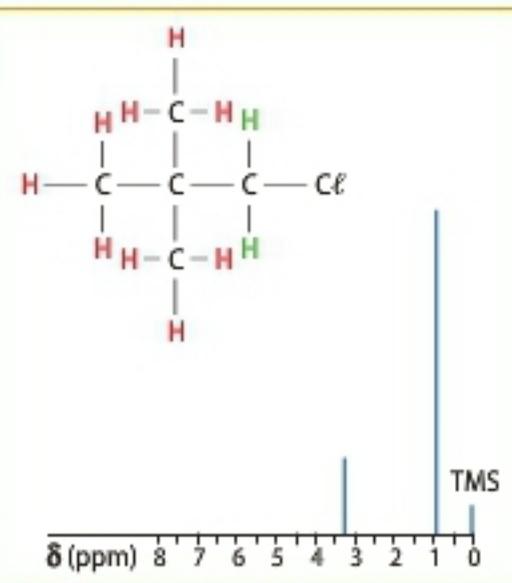


Fig. 5 Formule et spectre RMN du 1-chloro-2,2-diméthylpropane.

● Multiplicité du signal

Lorsque des protons non équivalents sont voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone **directement liés**, chaque groupe de protons équivalents présente un signal constitué de plusieurs pics, appelé **multiplet**.

Un groupe de protons équivalents possédant n voisins non équivalents à ce groupe de protons est caractérisé par un multiplet de $n + 1$ pics.

Exemple

Considérons la molécule de formule brute $C_2H_3Cl_3$.

Si les atomes d'hydrogène sont répartis entre les deux atomes de carbone, il y a deux groupes de protons équivalents voisins et, sur le spectre RMN, on observe deux groupes de pics : un doublet dû à la résonance des deux protons équivalents qui ont 1 voisin, et un triplet dû au proton qui a 2 voisins équivalents (Fig. 6).

Les noms correspondant à certains groupes de pics sont donnés ci-après.

Nombre de voisins n	Nombre de pics : $n + 1$	Nom du multiplet	Intensité relative des pics
0	$0 + 1 = 1$	singulet	1
1	$1 + 1 = 2$	doublet	1 - 1
2	$2 + 1 = 3$	triplet	1 - 2 - 1
3	$3 + 1 = 4$	quadruplet	1 - 3 - 3 - 1

La **multiplicité** du signal RMN permet d'accéder au **nombre de voisins** équivalents du groupe de protons considéré.

↳ Exercices 6 à 11

3 Courbe d'intégration et exploitation d'un spectre RMN

> Activité 4

● Principe de la courbe d'intégration

Sur le spectre RMN, pour chaque groupe de protons équivalents, l'intensité des pics, donc l'aire se situant sous chaque multiplet, est proportionnelle au nombre de protons entrant en résonance.

L'intensité des pics est déterminée grâce à une courbe appelée **courbe d'intégration**, tracée au-dessus du spectre RMN. Elle est constituée d'autant de paliers que de groupes de protons équivalents.

La **hauteur relative** des paliers de la courbe d'intégration indique les **proportions** de protons dans chaque groupe de protons équivalents.

Remarque : la hauteur des paliers de la courbe d'intégration est parfois directement inscrite à côté des multiplets.

Exemple

Sur la courbe d'intégration du spectre RMN du bromoéthane (Fig. 7), de formule semi-développée H_3C-CH_2-Br , on observe deux paliers : l'un de hauteur h_1 en δ_1 , l'autre de hauteur h_2 en δ_2 , avec $h_1/h_2 = 3/2$.

Cette molécule contient donc deux groupes de protons équivalents et, comme elle contient 5 protons en tout, 3 entrent en résonance à δ_1 , et les 2 autres entrent en résonance à δ_2 .

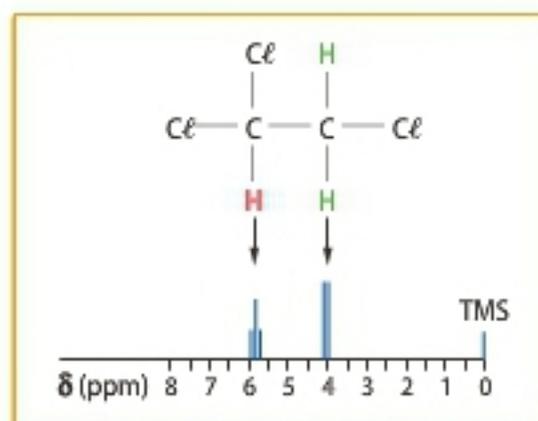


Fig. 6 Spectre RMN de la molécule de formule brute $C_2H_3Cl_3$ avec deux groupes de protons équivalents voisins.

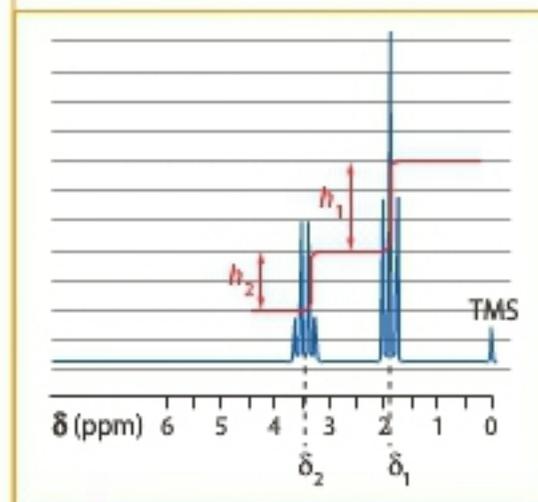


Fig. 7 Spectre RMN du bromoéthane avec sa courbe d'intégration.

● Détermination de la formule d'une molécule

Des tables fournissent des fourchettes de valeurs de déplacements chimiques de protons dans un environnement donné (voir rabat de couverture avant).

À partir du spectre RMN d'une molécule, il est possible de déterminer sa formule développée, connaissant sa formule brute. Pour cela, on exploite trois types d'informations : les **valeurs des déplacements chimiques**, la **multiplicité des différents signaux** et la **courbe d'intégration**.

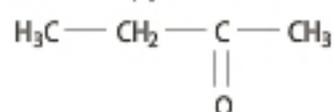
Exemple

Considérons le spectre d'une molécule de formule brute C_4H_8O et qui n'est pas un alcool (Fig. 8). On observe trois multiplets, il y a donc trois groupes de protons équivalents dans la molécule.

D'après les données des tables se trouvant sur les rabats de couverture les multiplets se situant entre 2 et 3 ppm proviennent de protons voisins d'une fonction cétone et le pic à 1,0 ppm correspond à des atomes d'hydrogène d'un groupe alkyle.

La courbe d'intégration et la multiplicité des pics donnent les indications suivantes : 2 protons sont proches de la fonction cétone et ont 3 protons voisins (quadruplet) ; 3 protons sont proches de la fonction cétone et n'ont aucun proton voisin (singulet) ; 3 protons sont plus éloignés de la fonction cétone et ont 2 protons voisins (triplet).

On en déduit la formule semi-développée de cette molécule :



⇒ Exercices 12 à 17

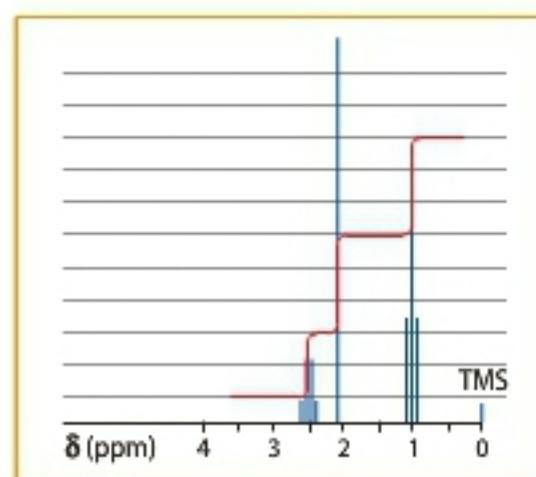


Fig. 8 Spectre RMN d'une molécule de formule brute C_4H_8O avec sa courbe d'intégration.

Les compétences à acquérir

1 Savoir ce qu'est le déplacement chimique en RMN

- Sous l'effet d'un champ magnétique, chaque proton entre en **résonance** pour une fréquence donnée, appelée **fréquence de résonance**.
- Le **déplacement chimique** δ_i caractérise la résonance des protons indépendamment de la fréquence et du champ magnétique imposés.
- Un proton est d'autant plus **déblindé** que la densité électronique autour de lui est faible.
- Le déplacement chimique d'un proton est d'autant **plus important** qu'il est **déblindé**.

2 Identifier les protons équivalents et relier la multiplicité du signal au nombre de voisins

- Des protons ayant le même environnement dans une molécule sont **équivalents**.

- Des protons équivalents ont le même déplacement chimique.
- Un groupe de protons équivalents possédant n protons voisins est caractérisé par un **multiplet** de $n + 1$ pics.

3 Utiliser l'intégration d'un signal et relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée

- La **courbe d'intégration** du spectre RMN présente un **palier** à chaque résonance.
- La **hauteur relative** des paliers donne les **proportions** des protons pour les différentes résonances.

Compétence 1

> Savoir ce qu'est le déplacement chimique en RMN

1 VRAI ou FAUX ?

En justifiant, indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

- 1 Un proton présente toujours deux niveaux d'énergie possibles.
- 2 Lorsque la densité électronique autour d'un proton augmente, sa fréquence de résonance augmente.
- 3 Le blindage d'un proton augmente d'autant plus qu'il est lié à un atome électronégatif.
- 4 Le déplacement chimique d'un proton augmente quand sa fréquence de résonance augmente.

2 QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

- 1 Deux protons soumis à un même champ magnétique :
 - a ont toujours le même déplacement chimique ;
 - b n'ont jamais le même déplacement chimique ;
 - c peuvent avoir le même déplacement chimique.
- 2 Plus un proton est lié à un atome électronégatif :
 - a plus il est déblindé ;
 - b plus il a un déplacement chimique faible ;
 - c plus sa fréquence de résonance est élevée.
- 3 La fréquence de résonance d'un proton augmente quand :
 - a le champ magnétique subi augmente ;
 - b il est lié à un atome plus électronégatif ;
 - c l'effet d'écran diminue.

3 Électronégativité et déplacement chimique

1. a. Comment varie la densité électronique autour d'un proton lorsque l'électronégativité de l'atome dont il est voisin augmente ? Justifier.
b. Dans ce cas, comment varie son déplacement chimique ?
2. On considère les molécules suivantes : CH_3Br , CH_3Cl , CH_3I et CH_3F .
a. Classer les hétéroatomes (atomes différents du carbone et de l'hydrogène) de ces molécules du plus électronégatif au moins électronégatif. Justifier.
b. Le déplacement chimique des trois protons d'une même molécule est le même, mais varie d'une molécule à l'autre. Il vaut, pour les différentes molécules : 2,15 ppm ; 2,70 ppm ; 3,00 ppm et 4,25 ppm. En justifiant, attribuer une valeur de déplacement chimique à chacune des quatre molécules.

4 Déplacement chimique et référence

1. a. En analysant l'électronégativité des atomes de la molécule, expliquer pourquoi les protons du tétraméthylsilane présentent un blindage maximal.

- b. Comparer la fréquence de résonance de ses protons à celles des protons de la plupart des autres molécules.

2. a. La relation permettant de calculer le déplacement chimique d'un proton est :

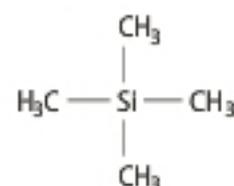
$$\delta_i = 10^6 \cdot \frac{\nu_i - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

Préciser la signification et l'unité de chaque terme.

- b. Que vaut le déplacement chimique des protons du tétraméthylsilane ?

3. Représenter le spectre RMN d'une molécule dont les protons ont un déplacement chimique de 3,5 ppm. On représentera également le pic de la référence.

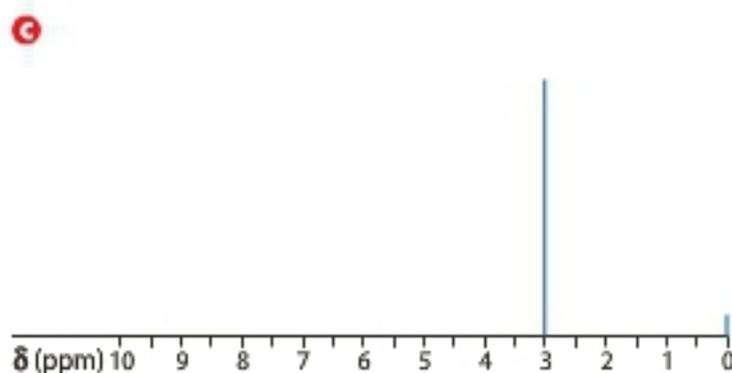
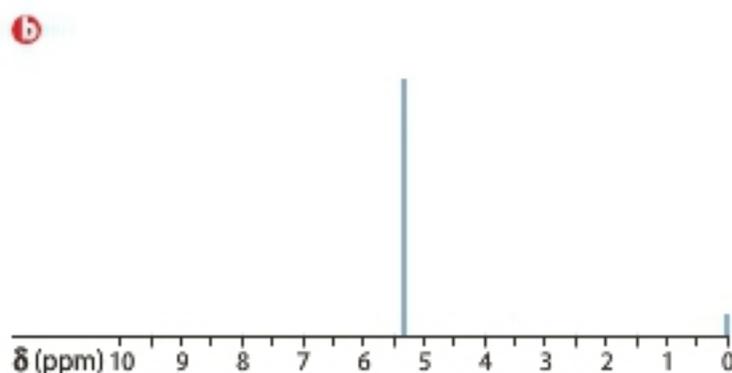
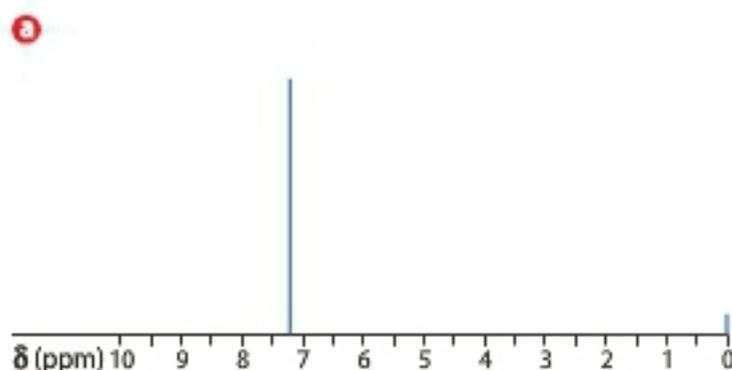
Donnée. Formule semi-développée du TMS :



5 Densité électronique et déplacement chimique

Les spectres a, b et c sont ceux des molécules suivantes : CHCl_3 , CH_2Cl_2 et CH_3Cl .

En justifiant, attribuer à chaque molécule son spectre.



Compétence 2

> Identifier les protons équivalents et relier la multiplicité du signal au nombre de voisins

6 QCM

Choisir la bonne réponse.

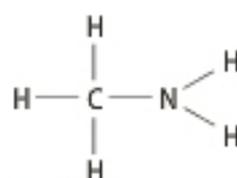
- Des protons équivalents ont toujours / peuvent avoir le même déplacement chimique.
- Des protons équivalents sont toujours / peuvent être portés par le même atome de carbone.
- Un groupe de protons équivalents qui possède 3 protons voisins engendre un doublet / triplet / quadruplet.
- Un groupe de protons équivalents qui génère un doublet possède 1 / 2 / 3 protons voisins.

7 QROC

- Donner la définition de protons équivalents.
- Expliquer ce que sont les protons voisins d'un groupe de protons équivalents.
- Combien y a-t-il de signaux, ou groupes de pics, dans le spectre RMN d'une molécule ?
- Comment est liée la multiplicité d'un signal au nombre de voisins du groupe de protons équivalents qui l'engendre ?

8 Méthanamine

La méthanamine, de formule brute CH_3N , possède la formule développée ci-contre.

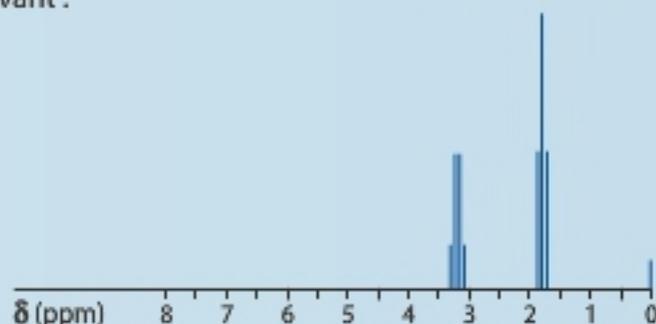


- Quels protons sont équivalents dans cette molécule ?
- Combien y a-t-il de signaux sur son spectre RMN ?
- Préciser la multiplicité des signaux engendrés par chaque groupe de protons équivalents.

EXERCICE RÉSOLU

9 Montre-moi ton spectre, je te dirai qui tu es !

Une molécule de formule brute $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ a le spectre RMN suivant :



- Déterminer la formule développée de la molécule.
- D'après le spectre de la molécule :
 - combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?

b. Combien de protons voisins possède chaque groupe de protons équivalents ?

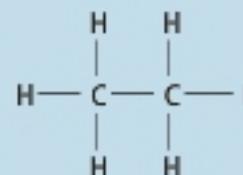
3. Relier, en justifiant, chaque groupe de protons équivalents de la molécule à un multiplet du spectre.

Aides et méthodes

- a. Il y a autant de groupes de protons équivalents que de signaux.
- b. Un groupe de protons équivalents génère un multiplet de « nombre de voisins + 1 » pics.

Solution

1. La formule développée de la molécule est :



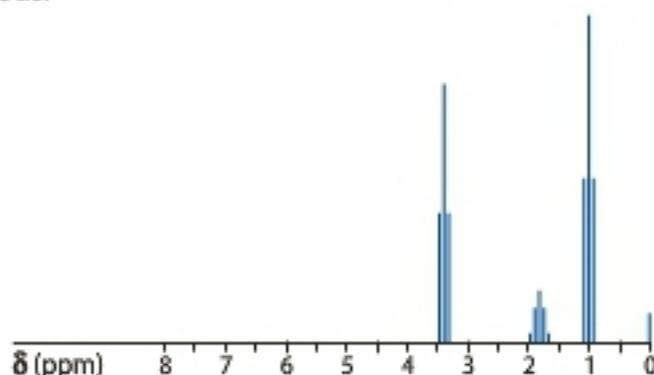
2. a. Hormis le signal du TMS, le spectre comporte deux signaux, donc la molécule contient deux groupes de protons équivalents.

b. Le signal de droite est un triplet, il est donc généré par un groupe de protons équivalents qui a 2 voisins. Le second signal est un quadruplet, il est donc généré par un groupe de protons équivalents qui a 3 voisins.

3. La molécule possède un groupe de 3 protons équivalents ayant 2 voisins, donc représenté par le triplet, et un groupe de 2 protons équivalents ayant 3 voisins, donc représenté par le quadruplet.

10 Un bromopropane

Une molécule de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ a le spectre RMN ci-dessous.



- Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?
- En déduire sa formule développée.
- Interpréter la multiplicité des signaux.

11 Protons équivalents et multiplicité des signaux

Une molécule de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ a un spectre RMN qui présente un triplet et un quadruplet.

- Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?
- Combien de protons voisins possède chaque groupe de protons équivalents ?
- En déduire la formule développée de la molécule.

Compétence 3

➤ **Utiliser l'intégration d'un signal et relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée**

Données. On utilisera le tableau de valeurs du déplacement chimique figurant sur les rabats avant du manuel.

12 QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

La courbe d'intégration du spectre RMN d'une molécule présente un palier de hauteur 3 et un palier de hauteur 1.

1. Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule ?

a 2; **b** 4; **c** 6; **d** On ne peut pas savoir.

2. Combien de protons possède cette molécule ?

a 2; **b** 4; **c** 8; **d** On ne peut pas savoir.

13 La bonne réponse

Choisir la proposition correcte.

1. Sur un spectre RMN, la hauteur des pics *dépend / ne dépend pas* du nombre de protons du groupe entrant en résonance.

2. La hauteur des paliers de la courbe d'intégration indique *le nombre / les proportions* de protons de chaque groupe de protons équivalents.

3. La hauteur des paliers *dépend / ne dépend pas* du nombre de protons voisins.

14 Integration curve and number of protons

1. What is the purpose of the integration curve of the NMR spectrum?

2. The integration curve of the NMR spectrum of a molecule containing 8 protons shows one 3 high step and one 1 high step.

a. How many groups of equivalent protons does it have?

b. How many protons are there in each group of equivalent protons?

15 Plusieurs formules développées

On considère deux molécules qui ont la même formule brute $C_2H_3Br_3$.

1. La courbe d'intégration du spectre RMN de la première présente un seul palier.

a. Combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?

b. En déduire la formule développée de cette molécule.

2. La courbe d'intégration du spectre RMN de la seconde présente un palier de hauteur 2 et un palier de hauteur 1.

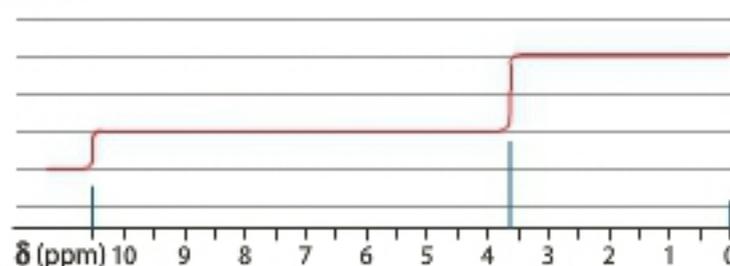
a. Combien de groupes de protons équivalents possède-t-elle ?

b. Combien y a-t-il de protons dans chaque groupe de protons équivalents ?

c. En déduire la formule développée de la molécule.

16 Déplacement chimique et courbe d'intégration

Le spectre d'une molécule de formule brute $C_2H_3O_2Cl$ est le suivant :



1. Déterminer les groupes d'atomes caractéristiques présents dans cette molécule.

2. Donner le nombre de groupes de protons équivalents, ainsi que le nombre de protons dans chaque groupe.

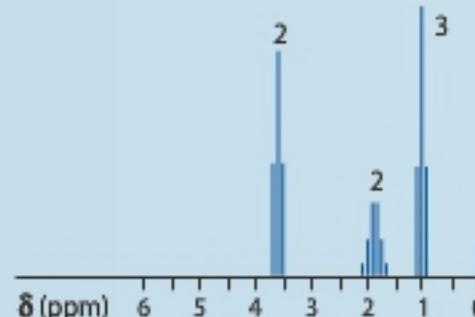
3. Déterminer le nombre de protons voisins de chaque groupe.

4. En déduire la formule développée de la molécule.

EXERCICE RÉSOLU

17 Multiplicité du signal et courbe d'intégration

Le spectre d'une molécule de formule brute C_3H_7Cl est le suivant :



1. Déterminer le nombre de groupes de protons équivalents, ainsi que le nombre de protons dans chaque groupe.

2. En interprétant la multiplicité des signaux, indiquer le nombre de protons voisins de chaque groupe.

3. En déduire la formule développée de la molécule.

Aides et méthodes

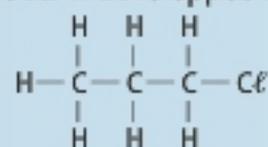
1. La valeur du signal d'intégration indique les proportions de protons dans chaque groupe.

Solution

1. Il y a 3 groupes de protons équivalents : un qui comporte 3 protons, et deux qui comportent 2 protons chacun.

2. Le groupe comportant 3 protons est représenté par un triplet, il a donc 2 protons voisins. Le groupe qui comporte 2 protons et qui est représenté par un sextuplet possède 5 protons voisins. Le groupe qui comporte 2 protons et qui est représenté par un triplet possède 2 protons voisins.

3. L'atome de chlore n'est pas porté par l'atome de carbone du milieu, sinon la molécule serait symétrique et il n'y aurait que deux groupes de protons équivalents. La molécule a donc pour formule semi-développée :



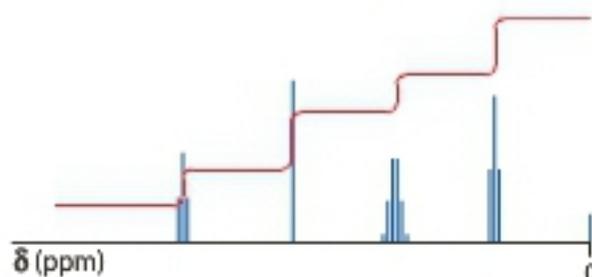
Exercices de synthèse

Pour
préparer le
BAC

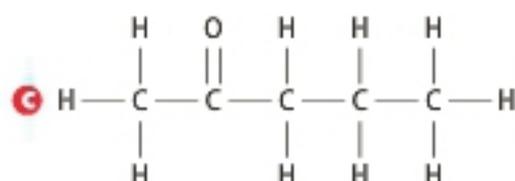
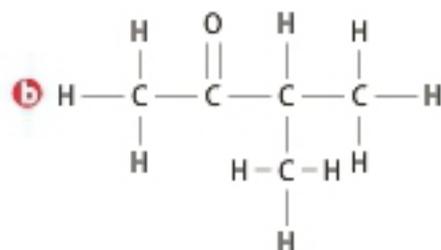
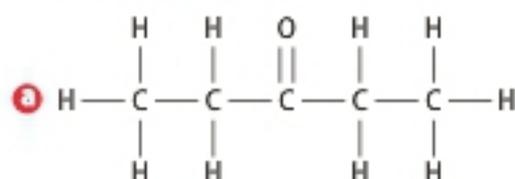
Données. On utilisera le tableau de valeurs des déplacements chimiques figurant sur les rabats avant du manuel.

18 Relier un spectre à une molécule

On considère une molécule de formule brute $C_5H_{10}O$. On donne son spectre RMN et la courbe d'intégration :



On voudrait savoir à laquelle des trois formules développées ci-dessous correspond ce spectre.



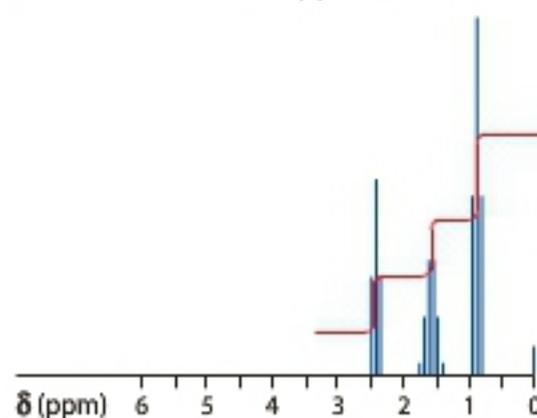
- Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?
- Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des trois molécules **a**, **b**, **c** ?
- En déduire la formule développée de la molécule correspondant à ce spectre.
- Attribuer chaque signal au groupe de protons équivalents correspondant. Justifier en interprétant la multiplicité des signaux et les valeurs du signal d'intégration.

19 Identifier une formule développée

On considère une molécule de formule brute $C_7H_{14}O$. Son spectre RMN et la courbe d'intégration sont donnés ci-après.

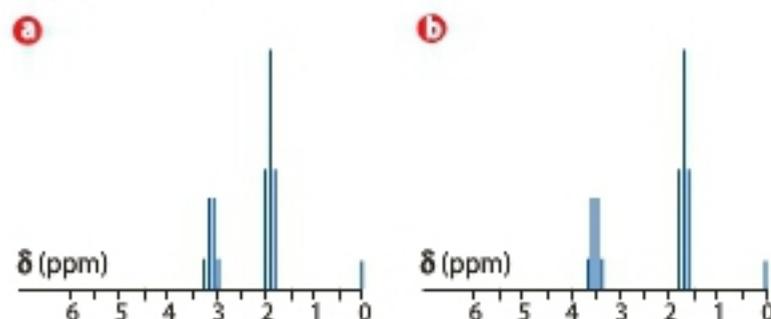
- Sachant que cette molécule n'est pas un alcool, identifier le groupe d'atomes caractéristique contenant de l'oxygène qui se trouve dans cette molécule.
- a.** Combien de groupes de protons équivalents révèle le spectre ?

- Combien de protons y a-t-il dans chaque groupe ?
- D'après la multiplicité des signaux, quel est le nombre de protons voisins de chaque groupe de protons équivalents ?
- En déduire la formule développée de la molécule.



20 Multiplicité et déplacement chimique

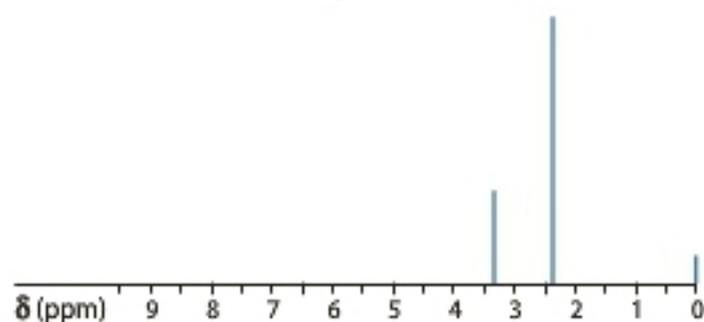
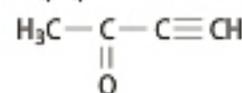
Les spectres RMN de deux molécules de formules brutes C_2H_5Br et C_2H_5I sont donnés ci-dessous.



- a.** Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans ces deux molécules ?
b. Donner la formule développée de chacune d'elles.
c. Interpréter la multiplicité des signaux et préciser à quel groupe de protons équivalents correspondent le triplet et le quartet du signal RMN.
- a.** En analysant l'environnement chimique de chaque groupe de protons équivalents, expliquer lequel sera représenté par un déplacement chimique plus élevé.
b. En comparant l'électronégativité du brome et de l'iode, identifier le spectre de chacune des molécules étudiées.

21 Une molécule oxygénée

La formule semi-développée et le spectre RMN d'une molécule de formule brute C_4H_4O sont donnés ci-dessous :



- En recherchant un groupe d'atomes caractéristique connu, attribuer à chaque groupe de protons équivalents le pic qui lui correspond.

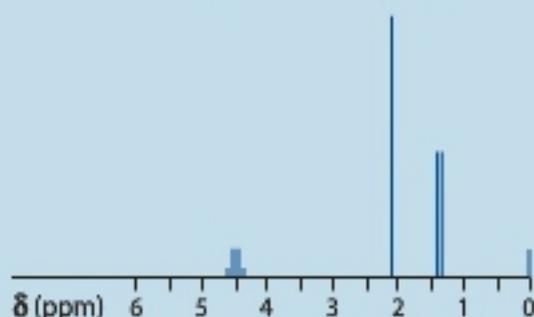
Exercices

2. Donner l'allure de la courbe d'intégration de ce signal en la justifiant.

EXERCICE RÉSOLU

22 Groupes fonctionnels et multiplicité

On considère une molécule de formule brute C_4H_7OCl , dont le spectre RMN est donné ci-dessous.



1. a. En analysant les valeurs de déplacements chimiques, indiquer quels sont les groupes d'atomes caractéristiques contenant l'oxygène qui pourraient être présents dans la molécule.

b. Sachant que l'oxygène est engagé dans une double liaison, préciser lequel de ces groupes convient.

c. Identifier le signal engendré par les protons voisins de ce groupe caractéristique.

2. a. Préciser lequel des deux multiplets restants correspond au(x) proton(s) voisin(s) de l'atome de chlore.

b. Combien de protons voisins possède(nt) ce(s) proton(s) ?

3. a. En déduire la formule développée de la molécule.

b. Donner l'allure de la courbe d'intégration associée.

Aides et méthodes

1. a. Regarder la valeur des déplacements chimiques.

2. a. Analyser le voisinage des protons restants.

3. b. La hauteur d'un palier est proportionnelle au nombre de protons équivalents du groupe considéré.

Solution

1. a. Les multiplets du spectre ont des déplacements chimiques inférieurs à 5 ppm et il n'y a pas de pic entre 3 et 4 ppm, donc les groupes d'atomes caractéristiques qui conviennent sont : alcool et cétone.

b. Il s'agit d'une cétone, car l'atome d'oxygène y est engagé dans une double liaison.

c. Les protons qui en sont voisins sont représentés par un pic qui doit se situer entre 2 et 2,7 ppm, il s'agit du pic à 2,1 ppm.

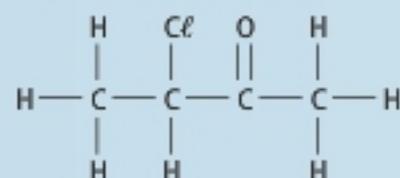
2. a. Les protons restants ont un environnement chimique du type :



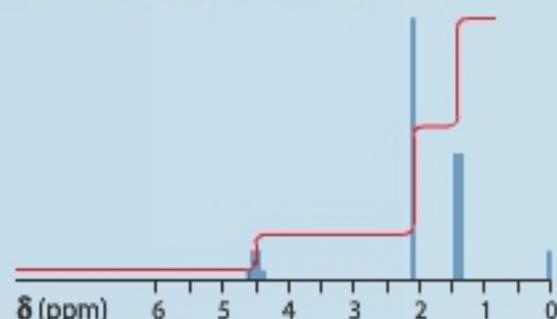
D'après les valeurs de déplacements chimiques, les premiers sont représentés par le doublet à 1,4 ppm et les seconds par le quadruplet autour de 4,5 ppm.

b. Les protons voisins de l'atome de chlore représentés par un quadruplet ont 3 protons voisins.

3. a. La molécule a donc pour formule développée :



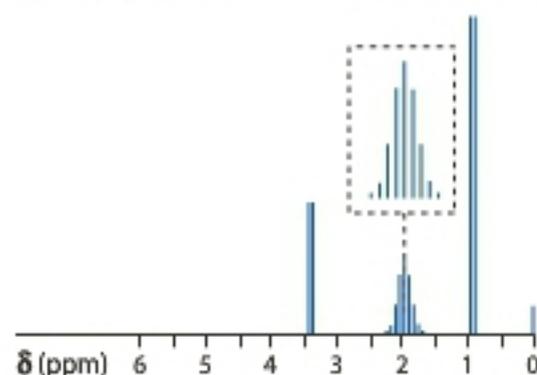
b. La courbe d'intégration présente 3 paliers de hauteurs respectives 1 (à 4,5 ppm), 3 (à 2,1 ppm) et 3 (à 1,4 ppm).



Remarque : les protons voisins du chlore ont un déplacement chimique légèrement supérieur à 4 ppm (valeur donnée dans les tables), car ils sont aussi voisins de la fonction cétone, ce qui les déblinde davantage.

23 Un bromobutane

On considère une molécule de bromobutane de formule brute C_4H_9Br et dont le spectre RMN est donné ci-dessous.



1. a. En analysant les valeurs de déplacements chimiques des multiplets du spectre, identifier celui qui est généré par les protons voisins de l'atome de brome.

b. Combien ont-ils de protons voisins ? Justifier.

c. En déduire la formule développée de la molécule.

2. a. Interpréter la position et la multiplicité des deux autres signaux du spectre.

b. Décrire l'allure de la courbe d'intégration de ce spectre. Justifier.

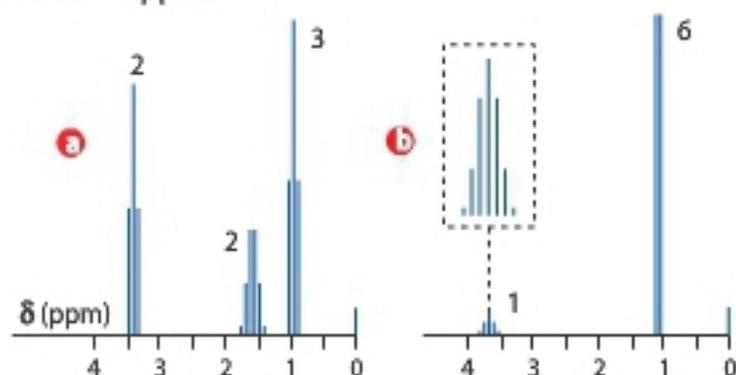
c. Vérifier votre réponse en utilisant le logiciel de simulation disponible à l'adresse :

www.nmrdb.org/predictor.

24 ★ Deux molécules de même formule brute

On considère deux molécules a et b de même formule brute $C_6H_{14}O$ et qui ne sont pas des alcools.

À partir des spectres de ces deux molécules et de la hauteur des paliers des courbes d'intégration, on déterminera leur formule développée.



1. Molécule a

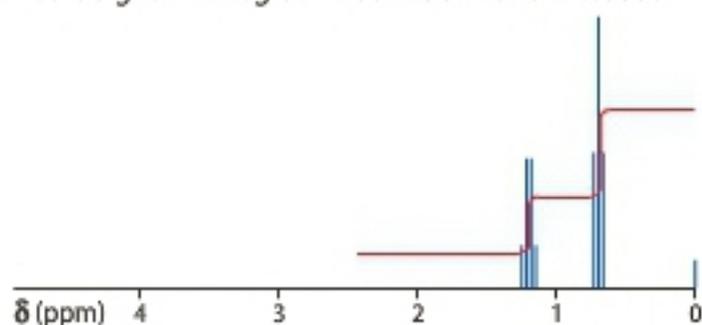
- En considérant les valeurs de déplacements chimiques du spectre a, déterminer la nature des liaisons dans lesquelles l'atome d'oxygène est impliqué.
- Dans cette molécule, combien y a-t-il de groupes de protons équivalents, et combien y a-t-il de protons dans chaque groupe ?
- En déduire une particularité de la géométrie de la molécule.
- Déterminer alors la formule développée de la molécule.
- Attribuer un multiplet à chaque groupe de protons équivalents, puis interpréter la multiplicité des pics et la hauteur du signal d'intégration.

2. Molécule b

- En réalisant le même raisonnement que précédemment, déterminer la formule développée de la molécule.
- Attribuer un multiplet à chaque groupe de protons équivalents, puis interpréter la multiplicité des pics et la hauteur du signal d'intégration.

25 ★ Une molécule à 9 atomes de carbone

On considère une molécule de formule brute C_9H_{20} . Son spectre RMN et le signal d'intégration sont donnés ci-dessous.



- Combien de groupes de protons équivalents possède cette molécule, et combien y a-t-il de protons dans chaque groupe ? Justifier.
- Déterminer le nombre de protons voisins de chacun des groupes de protons équivalents.
- Que peut-on dire de la symétrie de la molécule ?
- Déterminer la formule développée de la molécule.
- Attribuer à chaque groupe de protons équivalents le multiplet correspondant. Vérifier alors la cohérence de la multiplicité des signaux et de la hauteur du signal d'intégration.

En route vers le Supérieur

26 Autour des alcools

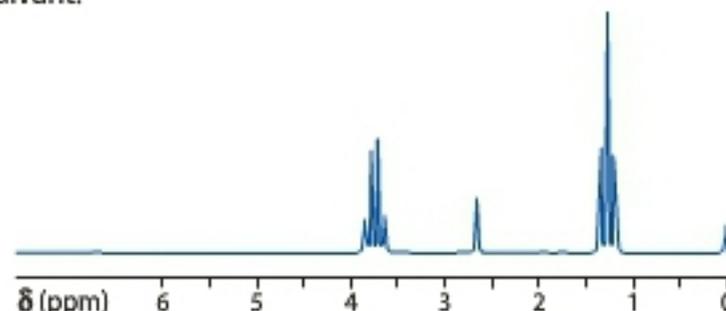
1. Un singulet singulier !

Les alcools possèdent le groupe hydroxyle, où un proton est lié à un atome d'oxygène très électronégatif. Ce proton établit des liaisons hydrogène avec les molécules d'alcool voisines et peut, dans certaines conditions, se déplacer entre ces molécules. Le déplacement du proton étant très rapide, il n'interagit pas avec les éventuels protons voisins. Ainsi, un tel proton sera souvent révélé sur un spectre RMN par un singulet, au lieu d'un multiplet.

- Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène.
- Dans le cas étudié, quels sont les deux atomes intervenant dans la liaison hydrogène ?
- Faire un schéma de deux molécules d'alcool reliées par une liaison hydrogène.

2. Cas de l'éthanol

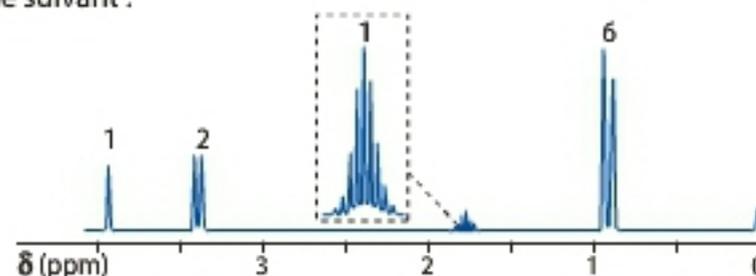
Le spectre RMN de l'éthanol, de formule brute C_2H_6O , est le suivant.



- Donner la formule développée de l'éthanol.
- Identifier le singulet du proton de la fonction alcool.
- Interpréter la multiplicité des pics présents.
- Tracer l'allure du signal d'intégration en la justifiant.
- Quelle serait l'allure du spectre si le proton de la fonction alcool ne se déplaçait pas sous l'effet de la liaison hydrogène ?

3. Une autre molécule oxygénée

Le spectre RMN d'une molécule de formule brute $C_4H_{10}O$ est le suivant :

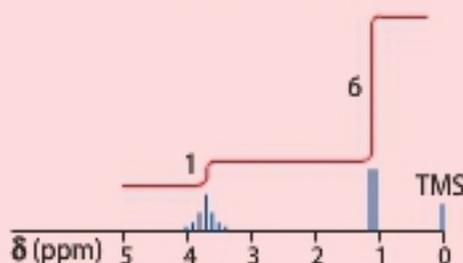


- En considérant les valeurs de déplacements chimiques du spectre, déterminer la nature des liaisons dans lesquelles l'atome d'oxygène peut être impliqué.
- En utilisant le texte précédent, identifier de quelle fonction oxygénée il s'agit.
- En exploitant la multiplicité des signaux et la hauteur des paliers de la courbe d'intégration, déterminer la formule développée de la molécule.
- Nommer cette molécule d'après la nomenclature officielle.

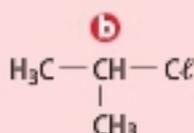
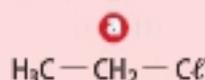
Énoncé type

Attribuer un spectre à une molécule

On donne le spectre RMN d'une molécule, ainsi que le signal d'intégration associé.



Ce spectre est celui d'une des deux molécules **a** et **b** dont les formules semi-développées sont données ci-dessous.



- Que représente la lettre δ sur un spectre RMN du proton ?
 - Que signifie la notation ppm ?
- À quoi correspond le pic associé au TMS sur le spectre ?
- Combien y a-t-il de groupes de protons équivalents dans chacune des 2 molécules ?
 - Combien y a-t-il de protons dans chaque groupe de protons équivalents de ces molécules ?
- Recopier chaque molécule en utilisant une couleur différente pour chaque groupe de protons équivalents.
- En utilisant le signal d'intégration, identifier la molécule associée au spectre RMN. Justifier.
- En analysant le voisinage de chaque groupe de protons équivalents dans cette molécule, attribuer, en justifiant, un groupe de protons équivalents à chaque multiplet et interpréter la multiplicité des pics sur le spectre.

Les compétences évaluées

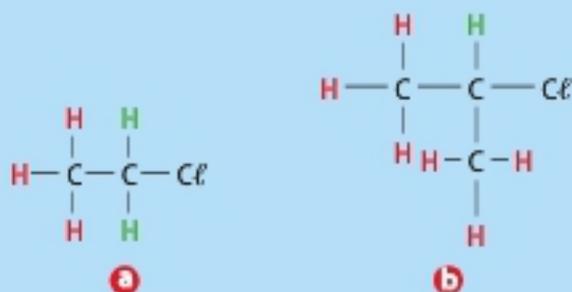
- Savoir ce qu'est le déplacement chimique en RMN.
- Identifier les protons équivalents et relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- Utiliser l'intégration d'un signal et relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée.

➤ Coups de pouce

- Des protons équivalents ont le même environnement dans la molécule.
- La hauteur des paliers d'intégration indique les proportions de protons équivalents dans chaque groupe.
- Un groupe de protons équivalents génère un multiplet de « $n + 1$ » pics, avec n le nombre de voisins.

EXEMPLE DE RÉOLUTION

- δ représente le **déplacement chimique des protons**.
 - ppm signifie « **parties par millions** », c'est-à-dire « $\times 10^{-6}$ ».
- Le pic associé au TMS représente la valeur zéro, la **référence du spectre**.
- Les molécules **a** et **b** comportent chacune **2 groupes de protons équivalents**.
 - La molécule **a** comporte un groupe de **3 protons équivalents** et un autre de **2 protons équivalents**.
La molécule **b** comporte un groupe de **6 protons équivalents** et un autre de **1 proton**.



4. Sur le signal d'intégration du spectre, on voit un palier de hauteur 1 et un palier de hauteur 6, ce qui correspond aux proportions du nombre de protons équivalents de la **molécule b**.

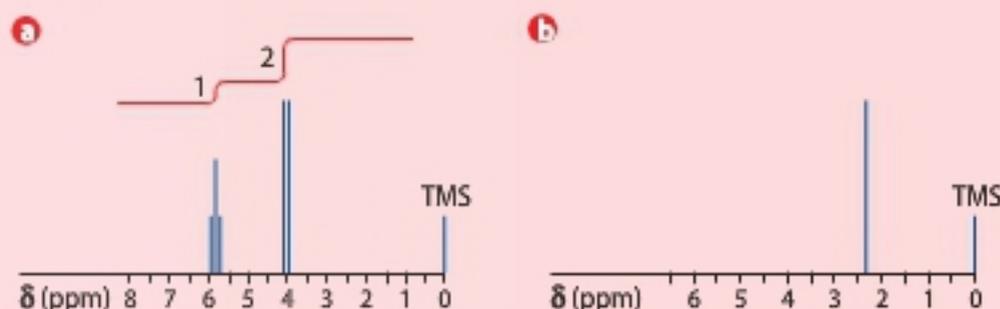
5. Les 6 protons équivalents portés par les deux atomes de carbone en bout de chaîne possèdent 1 proton voisin. Ce groupe est donc représenté par un multiplet contenant $1 + 1 = 2$ pics, soit un doublet. C'est le doublet que l'on voit à 1,1 ppm.

Le proton porté par l'atome de carbone central de la chaîne carbonée possède 6 protons voisins. Il est donc représenté par un multiplet contenant $6 + 1 = 7$ pics, soit un heptuplet. C'est celui que l'on voit à 3,7 ppm.

Énoncé type

Analyser des valeurs de déplacements chimiques

Les spectres RMN suivants sont ceux de deux molécules de même formule brute $C_2H_3Cl_3$.



1. Écrire les formules semi-développées des deux molécules possibles.
2. Identifier le nombre de groupes de protons équivalents dans chacune de ces deux molécules.
3. En déduire à laquelle de ces molécules correspond chaque spectre. Justifier en utilisant le nombre de multiplets présents sur chaque spectre.
4. a. Interpréter la hauteur des paliers du signal d'intégration du spectre **a** et attribuer un groupe de protons équivalents à chaque multiplet de ce spectre.
b. En analysant le voisinage de chaque groupe de protons équivalents, interpréter la multiplicité des signaux du spectre **a**.
5. a. Interpréter la multiplicité du pic observé sur le spectre **b**.
b. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de faire apparaître de courbe d'intégration sur ce spectre ?
6. En analysant le voisinage de chaque groupe de protons équivalents dans les deux molécules, interpréter les valeurs de déplacement chimique observées sur les deux spectres. On rappelle que Cl est un atome électronégatif.

Les compétences évaluées

- Savoir ce qu'est le déplacement chimique en RMN.
- Identifier les protons équivalents et relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- Utiliser l'intégration d'un signal et relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée.

➤ Coups de pouce

2. Des protons équivalents ont le même environnement dans la molécule.
3. Sur un spectre RMN, il y a autant de multiplets que de groupes de protons équivalents.
4. a. La hauteur des paliers d'intégration indique les proportions de protons équivalents dans chaque groupe.
6. Un groupe de protons équivalents est d'autant plus déblindé qu'il est proche d'un atome électronégatif.

EXEMPLE DE RÉOLUTION

1. Les molécules ont pour formule semi-développée :



2. La molécule **1** possède 1 seul groupe de protons équivalents et la molécule **2** en possède 2 : un groupe de 2 protons équivalents sur l'atome de carbone qui porte 1 atome de chlore et un groupe d'un seul proton sur l'atome de carbone qui porte 2 atomes de chlore.

3. Le spectre **a** présente 2 multiplets, il correspond donc à une molécule qui a 2 groupes de protons équivalents : la molécule **2**. En effet, il y a sur un spectre RMN autant de multiplets que de groupes de protons équivalents. Le spectre **b** présente un seul pic, il correspond donc à une molécule qui a 1 seul groupe de protons équivalents : la molécule **1**.

4. a. La molécule **2** comporte un groupe de 2 protons qui génère le signal d'intégration de hauteur 2 et un groupe d'un seul proton qui génère le signal d'intégration de hauteur 1.

- b. Le groupe de 2 protons équivalents possède 1 proton voisin, il génère donc un multiplet de $1 + 1 = 2$ pics, soit un doublet, que l'on observe à 4,0 ppm.

Le groupe de 1 proton équivalent possède 2 protons voisins, il génère donc un multiplet de $2 + 1 = 3$ pics, soit un triplet, que l'on observe à 5,7 ppm.

5. a. La molécule **1** possède un groupe de 3 protons équivalents qui n'a pas de proton voisin, il génère donc $0 + 1 = 1$ pic, soit un singulet.

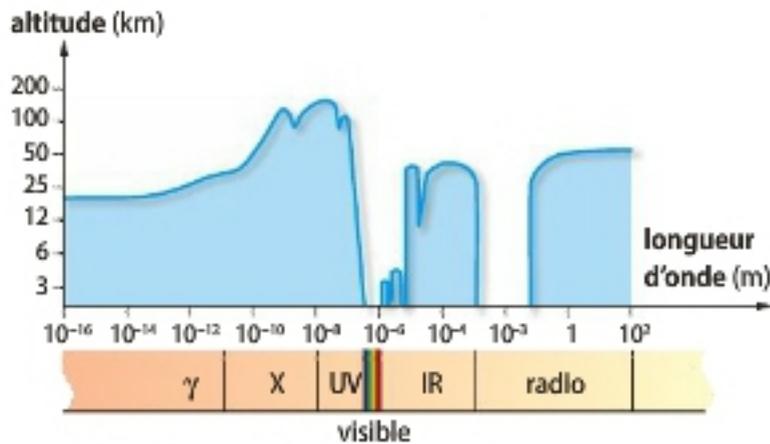
b. Il n'y a pas besoin ici d'indiquer les proportions du nombre de protons dans chaque groupe puisqu'il n'y en a qu'un seul. La présence d'un seul pic signifie déjà que tous les protons de la molécule sont équivalents.

6. Dans la molécule **1**, les atomes de chlore électronégatifs sont éloignés des protons qui sont donc peu déblindés ; ils ont le déplacement chimique le plus faible (2,3 ppm).

Dans la molécule **2**, les deux groupes de protons équivalents sont aussi éloignés des atomes de chlore voisins, sauf que le groupe de 2 protons équivalents est voisin d'un seul atome de chlore ($\delta = 4,0$ ppm), alors que le proton seul est voisin de 2 atomes de chlore. Ce dernier est donc le plus déblindé ($\delta = 5,7$ ppm).

1 Rayonnements dans l'Univers

L'Univers n'est pas accessible directement, excepté peut-être pour les planètes voisines de la Terre. La connaissance que nous en avons découle pour l'essentiel de l'analyse du rayonnement électromagnétique qui nous parvient. Les astrophysiciens ont pu montrer que ce rayonnement est en partie atténué, et que cette atténuation dépend de sa longueur d'onde.



Jusqu'en 1948, seul le domaine visible avait été exploré, limitant par là même la connaissance que nous avons de l'Univers. Il existe d'autres domaines dans le spectre du rayonnement. C'est en réalité un découpage qui résulte du fait que chaque domaine nécessite des détecteurs de type différent.

1. a. L'atténuation d'un rayonnement provenant de l'Univers ne dépend-elle que de sa longueur d'onde ?
- b. Quel peut être l'intérêt d'utiliser des sondes spatiales pour explorer l'Univers ?
2. a. En quoi la seule exploration de l'Univers par le domaine visible limite notre connaissance ?
- b. Comment pourrait-on expliquer que, jusqu'en 1948, il était difficile d'explorer un autre domaine du spectre électromagnétique ?
- c. Donner un exemple de détecteur naturel du rayonnement visible.
3. Par quelle autre « fenêtre » sur l'Univers peut-on observer le rayonnement émis par les objets astronomiques ?
4. Voici la photographie d'un dispositif de détection de rayonnements électromagnétiques provenant de l'Univers.



- a. Quel domaine du spectre électromagnétique est ici concerné ?
- b. D'après la photographie, indiquer comment sont collectés, concentrés et détectés les rayonnements.

2 Étude d'un séisme

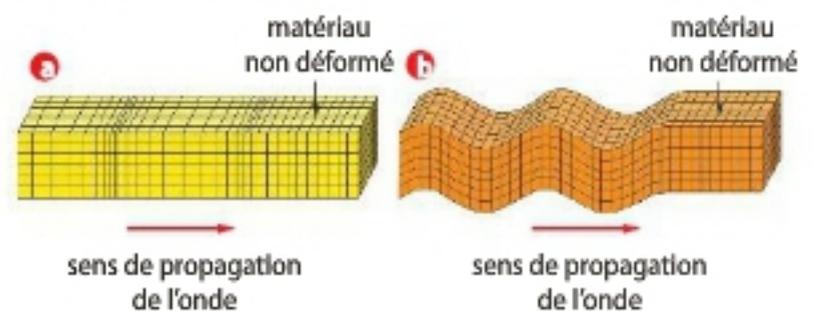
Lors d'un séisme, la Terre est mise en mouvement par des ondes de différentes natures, qui occasionnent des secousses plus ou moins violentes et destructrices en surface.

On distingue :

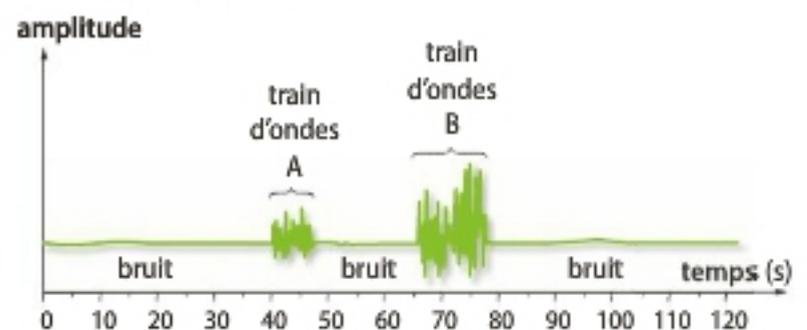
- les **ondes P**, les plus rapides, se propageant dans les solides et les liquides ;
- les **ondes S**, moins rapides, ne se propageant que dans les solides.

L'enregistrement de ces ondes par des sismographes à la surface de la Terre permet de déterminer l'épicentre du séisme, qui est le lieu de naissance de la perturbation.

Les schémas a et b modélisent la progression des ondes sismiques dans une couche terrestre :



1. Les ondes P, appelées aussi ondes de compression, sont des ondes longitudinales. Les ondes S, appelées aussi ondes de cisaillement, sont des ondes transversales.
 - a. Définir une onde transversale.
 - b. Indiquer le schéma correspondant à chaque type d'onde.
2. Un séisme s'est produit à San Francisco (Californie) en 1989. Un sismogramme a été enregistré à Eureka, station sismique située au nord de la Californie :



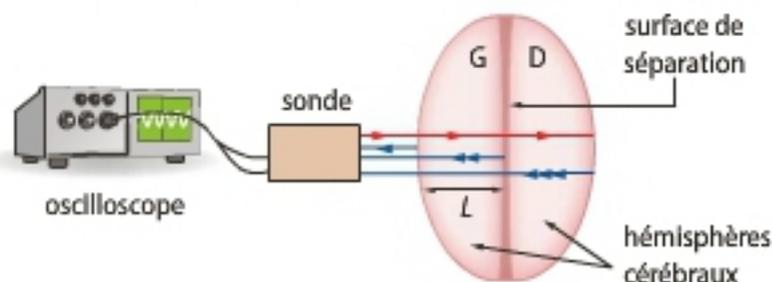
L'origine du repère ($t = 0$ s) a été choisie à la date du début du séisme à San Francisco. Le sismogramme présente deux trains d'ondes repérés par A et B.

- a. À quel type d'onde (S ou P) correspond chaque train ? Justifier la réponse à l'aide du texte d'introduction.
- b. Sachant que le début du séisme a été détecté à Eureka à 8 h 15 min 20 s TU (Temps Universel), déterminer l'heure TU (h ; min ; s) à laquelle le séisme s'est déclenché à l'épicentre.
- c. Sachant que les ondes P se propagent à une vitesse moyenne de $10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, calculer la distance séparant l'épicentre du séisme de la station Eureka.
- d. Calculer la vitesse moyenne des ondes S.

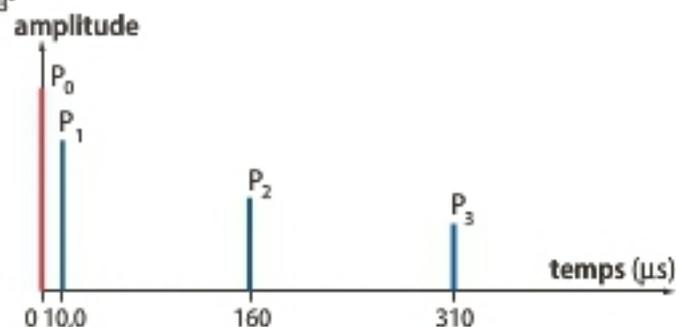
3 L'échogramme du cerveau

Une sonde, jouant le rôle d'émetteur et de récepteur, envoie une impulsion ultrasonore de faible durée et de faible puis-

sance en direction du crâne d'un patient. L'onde sonore pénètre dans le crâne, s'y propage et s'y réfléchit chaque fois qu'elle change de milieu. Les signaux réfléchis génèrent des échos qui, au retour sur la sonde, y engendrent une tension électrique très brève. Un oscilloscope relié à la sonde permet la détection à la fois de l'impulsion émettrice et des divers échos.



L'oscillogramme obtenu sur un patient permet de tracer l'écho-gramme ci-dessous : les tensions électriques étant redressées, seule la partie positive de celles-ci est envoyée sur l'oscilloscope ; la durée d'émission de l'impulsion et celle des échos étant très brèves, on observe sur l'écran des pics verticaux : P_0 , P_1 , P_2 et P_3 .



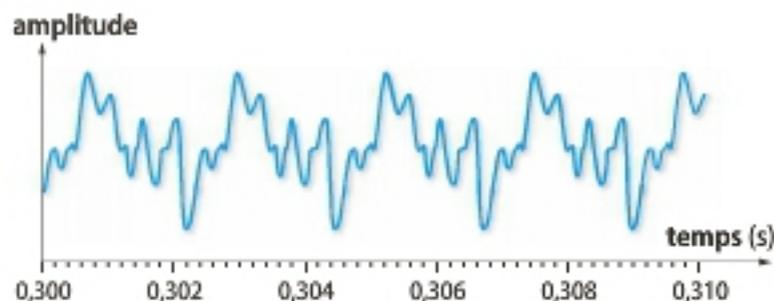
P_0 correspond à l'émission à l'instant de date $t = 0$ s de l'impulsion ; P_1 à l'écho dû à la réflexion sur la surface externe de l'hémisphère gauche (G sur le schéma) ; P_2 à l'écho sur la surface de séparation des deux hémisphères ; P_3 à l'écho sur la surface interne de l'hémisphère droit (D sur le schéma).

La célérité des ultrasons dans les hémisphères est $v = 1\,500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Quelle est la durée Δt du parcours de l'onde ultrasonore dans l'hémisphère gauche, ainsi que dans le droit ?
- En déduire la largeur L de chaque hémisphère.

4 Analyse d'une note

Lors d'un concert, un microphone de bonne qualité, placé près d'un violon, est relié à un oscilloscope à mémoire. On capte une note. L'oscillogramme obtenu est reproduit sur la figure ci-dessous :

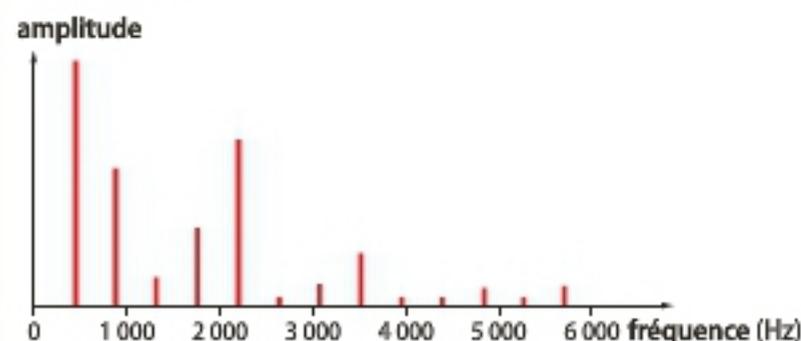


Données.

Note	do_3	$ré_3$	mi_3	fa_3	sol_3	la_3	si_3	do_4
$f(\text{Hz})$	262	294	330	349	392	440	494	523

Seuil d'audibilité : $I_0 = 1,0 \times 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

- Qu'appelle-t-on la hauteur d'un son ?
 - Déterminer la hauteur de la note captée.
 - Identifier la note jouée.
- Le spectre en fréquence de la note captée est reproduit sur la figure ci-dessous :

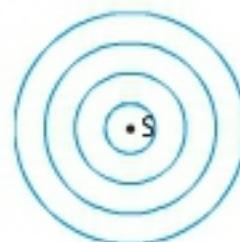


- Le son est-il un son pur ? Justifier.
 - Calculer les valeurs des fréquences correspondant au 2^e pic et au 13^e pic.
 - Qu'est-ce qui différencie la note jouée par ce violon de la même note jouée par une flûte ?
- Lorsque le violon joue seul la note précédente, on mesure un niveau sonore L , au fond de la salle de concert, de 60 dB.
 - Avec quel instrument mesure-t-on le niveau d'intensité sonore ?
 - Calculer l'intensité sonore I reçue au fond de la salle.

5 ★ Effet Doppler

Cet exercice propose d'étudier le principe de l'effet Doppler sonore. Pour simplifier cette approche, la réflexion de l'onde sur l'obstacle ne sera pas prise en compte.

A. Un véhicule muni d'une sirène est immobile. La sirène retentit et émet un son de fréquence $f = 680 \text{ Hz}$. Le son émis à la date $t = 0$ se propage dans l'air à la vitesse $v = 340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à partir de la source S . On note λ la longueur d'onde correspondante.

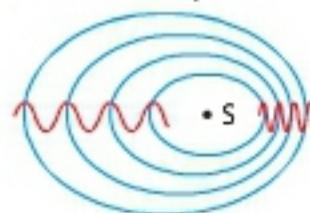


La figure ci-contre représente le front d'onde à la date $t = 4T$ (T étant la période temporelle de l'onde sonore).

En justifiant, indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

- Une onde sonore est une onde transversale.
- Une onde mécanique se propage dans un milieu matériel avec transport de matière.
- Un point M , distant du point S d'une distance égale à 51,0 m du milieu, reproduit le mouvement de la source S avec un retard $\Delta t = 1,5 \text{ s}$.
- Le front d'onde a parcouru une distance $d = 40,0 \text{ m}$ à la date $t = 3T$.
- Deux points situés à la distance $d' = 55,0 \text{ m}$ l'un de l'autre dans la même direction de propagation vibrent en phase.

B. Le véhicule se déplace maintenant vers la droite à la vitesse v , inférieure à c . La figure donnée ci-contre représente le front de l'onde sonore à la date $t = 4T$:



1. Le véhicule se rapproche d'un observateur immobile. Pendant l'intervalle de temps T , le son parcourt la distance λ . Pendant ce temps, le véhicule parcourt la distance $d = u \cdot T$. La longueur d'onde λ' perçue par l'observateur à droite de la source S a donc l'expression suivante : $\lambda' = \lambda - u \cdot T$.

a. Rappeler la relation générale liant la vitesse de propagation, la longueur d'onde et la fréquence.

b. En déduire que : $f' = f \cdot \frac{v}{v-u}$, f' étant la fréquence sonore perçue par l'observateur.

c. Le son perçu est-il plus grave ou plus aigu que le son d'origine ? Justifier.

d. Exprimer, puis estimer en $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, en arrondissant les valeurs à des nombres entiers, la vitesse du véhicule qui se rapproche de l'observateur, sachant que ce dernier perçoit alors un son de fréquence $f' = 716 \text{ Hz}$.

2. Dans un deuxième temps, le véhicule s'éloigne de l'observateur à la même vitesse u .

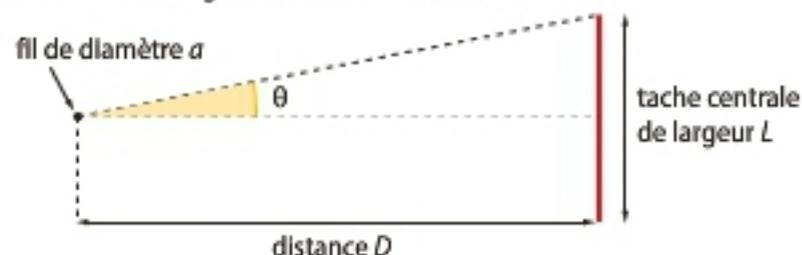
a. Donner, sans démonstration, les expressions de la nouvelle longueur d'onde λ'' et de la nouvelle fréquence f'' perçues par l'observateur en fonction de f , u et v .

b. Le son perçu est-il plus grave ou plus aigu que le son d'origine ? Justifier.

6 La lumière : une onde

On réalise une expérience de diffraction à l'aide d'un laser émettant une lumière monochromatique de longueur d'onde λ . À quelques centimètres du laser, on place successivement des fils verticaux de diamètres a connus. La figure de diffraction obtenue est observée sur un écran blanc, situé à une distance $D = 1,60 \text{ m}$ des fils. Pour chacun des fils, on mesure la largeur L de la tache centrale.

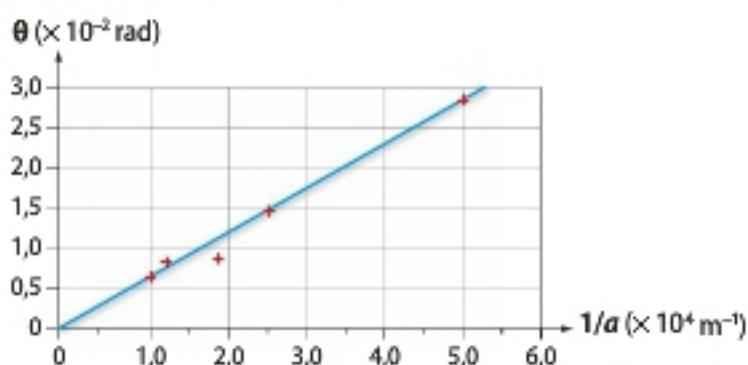
À partir de ces mesures et des données, il est possible de calculer l'écart angulaire θ du faisceau diffracté.



1. a. Donner la relation entre L et D qui a permis de calculer θ pour chacun des fils. (L'angle θ étant petit et θ étant exprimé en radian, on a la relation : $\tan \theta \approx \theta$.)

b. Donner la relation liant θ , λ et a , en précisant les unités de chacune des variables.

2. On trace la courbe $\theta = f(1/a)$:



Montrer que cette courbe est en accord avec l'expression de θ donnée à la question 1.

3. a. À partir de la courbe précédente, comment pourrait-on déterminer la longueur d'onde λ de la lumière monochromatique utilisée ?

b. Déterminer cette valeur.

7 Expériences avec le laser

On réalise successivement deux expériences à l'aide d'un laser. L'expérience 1 consiste à viser une fente à l'aide du laser et l'expérience 2 consiste à viser deux fentes séparées d'une distance a (appelées aussi fentes de Young). En sortie, à une distance D de l'obstacle, on place une barrette CCD reliée à une interface et on observe à l'écran d'un ordinateur les variations de l'intensité lumineuse le long de la barrette.



1. a. Associer à chaque expérience réalisée la courbe obtenue et le nom du phénomène observé.

b. Pour chaque expérience, dessiner la figure obtenue sur un écran qu'on placerait à la place de la barrette.

2. a. Reproduire l'allure de la courbe correspondant au phénomène d'interférences et identifier les zones d'interférences constructives et celles d'interférences destructives.

b. Comment montrer expérimentalement que le phénomène d'interférences dépend de la longueur d'onde λ ?

3. On peut notamment montrer que la distance entre deux franges brillantes (ou sombres) sur la figure d'interférences, appelée interfrange i , vérifie l'égalité : $i = \lambda \cdot D/a$.

Comment va varier la figure d'interférences si l'on éloigne la barrette CCD des fentes de Young ?

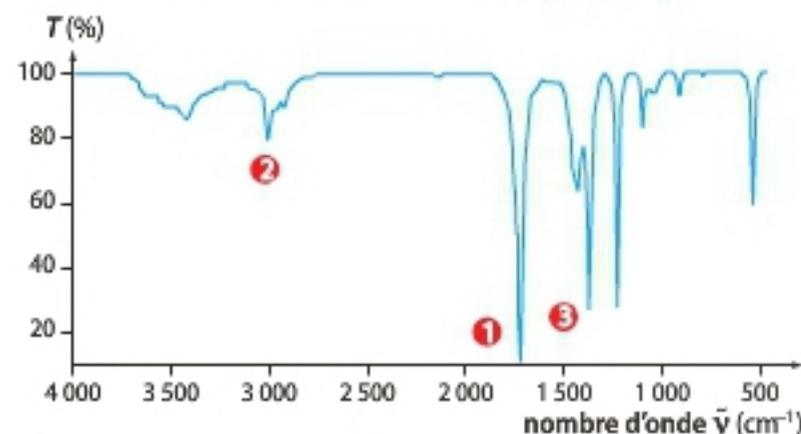
8 Étude de cétones

On a enregistré le spectre infrarouge d'une cétone.

1. Quel groupe caractéristique possèdent les cétones ?

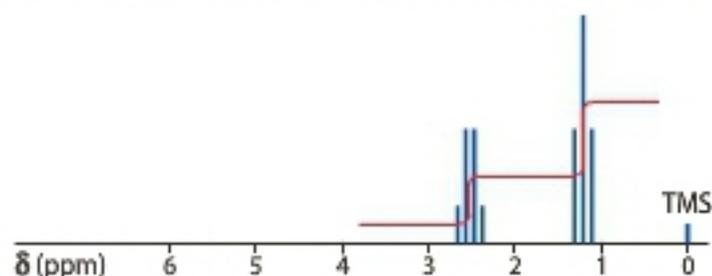
2. Écrire la formule semi-développée de la propanone.

3. Sur le spectre de la propanone donné ci-dessous, attribuer les bandes caractéristiques numérotées 1, 2 et 3.



4. Selon vous, quelle serait l'allure du spectre RMN de la propanone ?

5. Le spectre RMN ci-dessous est celui d'une cétone à 5 atomes de carbone. Donner son nom et sa formule semi-développée.



Donnée. Des tables de données spectrales sont situées sur les rabats avant du manuel.

9 Différencier des isomères

Deux composés isomères **A** et **B** ont pour formule brute $C_5H_{12}O$. Leurs spectres RMN peuvent être décrits de la façon suivante :

- celui de **A** présente trois singulets, à respectivement 0,95 ppm, 3,1 ppm et 4,1 ppm, dans des rapports respectifs 9 / 2 / 1 ;
- celui de **B** comporte deux singulets, à 1,1 ppm et 3,1 ppm, dans des rapports respectifs 3 / 1.

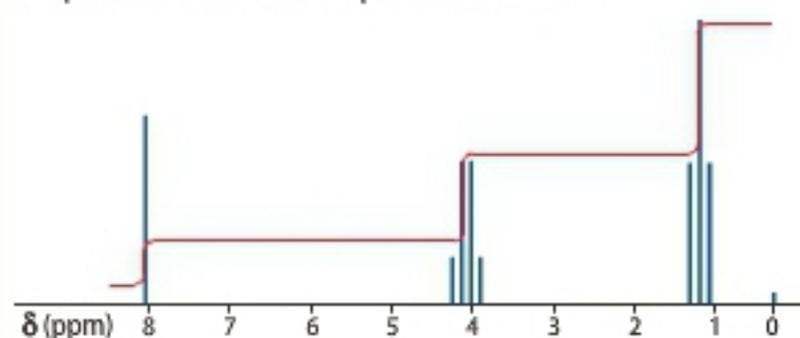
Le spectre infrarouge de **A** comporte une bande vers $3\ 600\text{ cm}^{-1}$, alors que celui de **B** ne présente aucune bande caractéristique dans la zone $1\ 600\text{--}4\ 000\text{ cm}^{-1}$.

1. Rappeler ce que sont des isomères.
2. Quels sont le nom et la formule développée du composé **A** ?
3. Représenter la formule semi-développée du composé **B**.

10 Quel est ce composé ?

Un composé a pour formule brute $C_3H_6O_2$. Sur son spectre infrarouge, on trouve une bande intense vers $1\ 740\text{ cm}^{-1}$, mais aucune bande entre $2\ 500$ et $3\ 300\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre RMN de ce composé est le suivant :



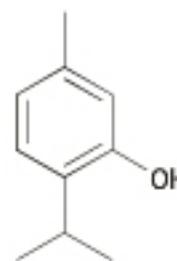
1. À quoi correspond le singulet à 0 ppm ?
2. À quelle famille chimique appartient cette molécule ?
3. Quelle est sa formule semi-développée ?
4. Donner son nom.
5. Quelle serait l'allure du spectre RMN de l'éthanoate de méthyle ?

Donnée. Des tables de données spectrales sont situées sur les rabats avant du manuel.

11 Un produit naturel odorant

Utilisé en cuisine comme aromate, le thym est aussi une plante médicinale aux vertus antiseptiques.

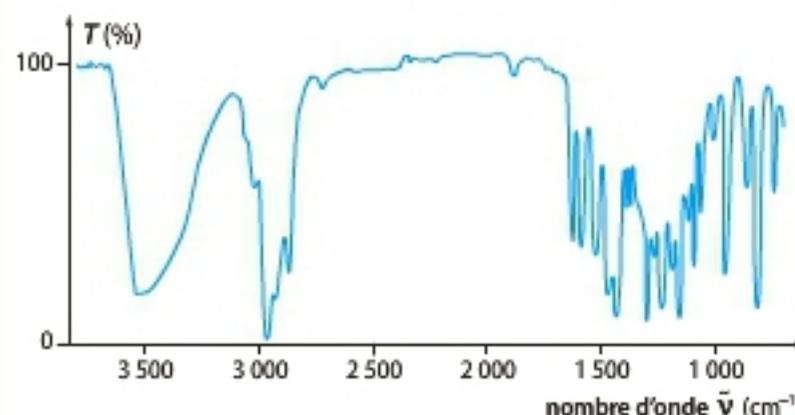
Le thymol est une des molécules constituant son huile essentielle. Il a pour formule topologique :



1. Quel groupe d'atomes caractéristique oxygéné reconnaît-on dans sa formule ?

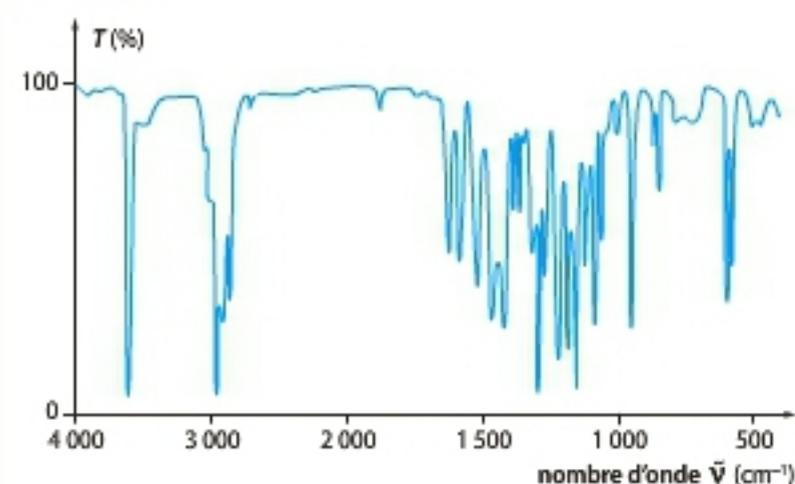
2. À quelle fonction chimique correspond-il ?

Le spectre infrarouge du thymol pur est donné ci-dessous :



3. En analysant ce spectre, retrouver la bande caractéristique de la fonction déterminée en 2.

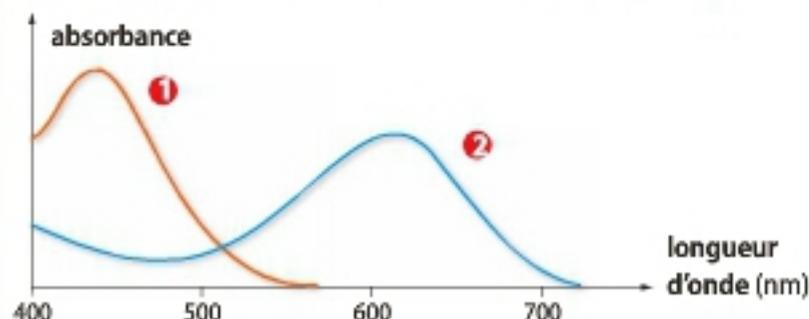
Le spectre IR du thymol en solution dans un solvant organique est le suivant :



4. Expliquer les différences entre les deux spectres observés au-dessus de $3\ 000\text{ cm}^{-1}$.

5. Le BBT, ou bleu de bromothymol, est un indicateur coloré courant dont la molécule dérive de celle du thymol.

- a. À partir du spectre d'absorption UV-visible ci-dessous, expliquer pourquoi la forme acide (courbe 1) apparaît jaune.
- b. Quelle est la couleur de la forme basique (courbe 2) ?



Donnée. Des tables de données spectrales sont situées sur les rabats avant du manuel.