

**Compétences**

- Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données du nombre d'onde ou de logiciels.
- Identifier une liaison hydrogène par spectroscopie IR.

**Plan****1- Principe de la spectroscopie IR**

- 1.1- Définition
- 1.2- Pourquoi l'espèce chimique absorbe-t-elle les IR ?
- 1.3- A quoi ressemble un spectre IR d'une molécule ?
- 1.4- La forme des bandes d'absorption

**2- Quelques bandes d'absorption caractéristiques**

- 2.1- Bandes d'absorption C-H
- 2.1- Bandes d'absorption N-H
- 2.2- Cas de la liaison O-H

**3- Méthodes d'analyse d'un spectre IR**

# 1- Principe de la spectroscopie IR

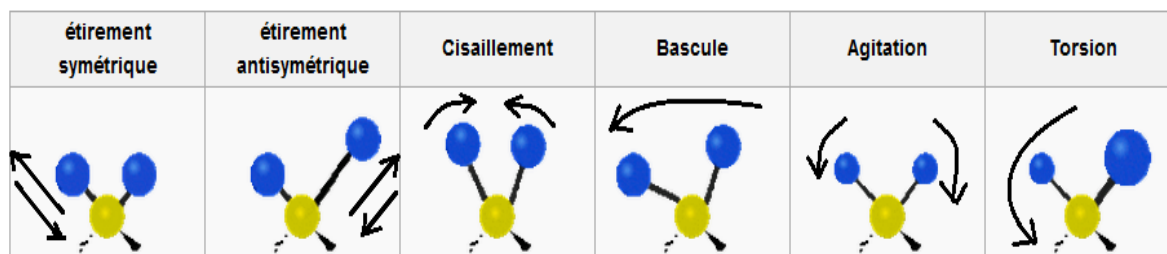
## 1.1- Définition

**La spectroscopie infrarouge (IR)** est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Les ondes électromagnétiques interagissent avec **les liaisons covalentes de la molécule**. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire **les groupes caractéristiques présents dans la molécule**. Le domaine de longueur d'onde utilisé est de **2500 nm à 25000 nm**.

## 1.2- Pourquoi l'espèce chimique absorbe-t-elle les IR ?

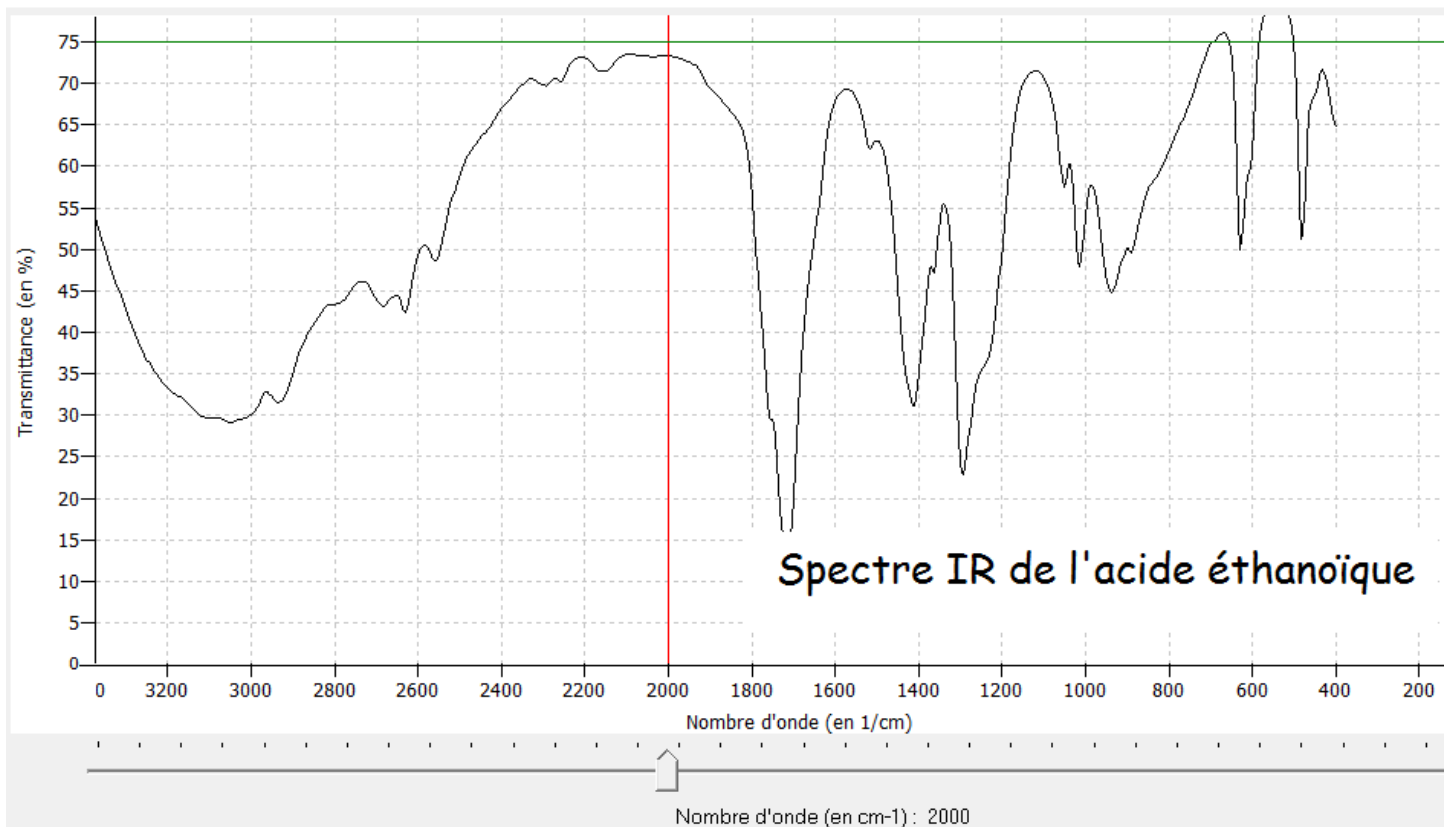
Les photons IR, moins énergétiques que le UV visible, n'ont pas l'énergie suffisante pour faire changer de niveau d'énergie l'atome. Elle ne provoque que la vibration des liaisons :

Les atomes de la molécule peuvent se déplacer dans toutes les directions. Par exemple les atomes du groupe CH<sub>2</sub> peuvent vibrer de 6 manières différentes : étirements (stretching), symétrique et anti symétrique, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting). Voir [l'animation wikipédia](#).



A chaque vibration correspond une énergie  $E_n$ . Lorsque les IR correspondant à cette énergie interagissent avec l'espèce chimique, ils sont absorbés, leur transmittance est alors faible.

### 1.3- A quoi ressemble un spectre IR d'une molécule ?



A compléter avec les mots : transmittance T en %, absorbé, nombre d'onde  $\sigma$  (2 fois).

Le spectre IR d'une espèce chimique représente sa \_\_\_\_\_  
en ordonnée en fonction du \_\_\_\_\_ en abscisse.  
Généralement le \_\_\_\_\_ est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , il  
est égal à l'inverse de sa longueur d'onde  $\lambda$  :

$\sigma =$  \_\_\_\_\_ unités légales  $\lambda$  (m) et  $\sigma$  ( $\text{m}^{-1}$ )

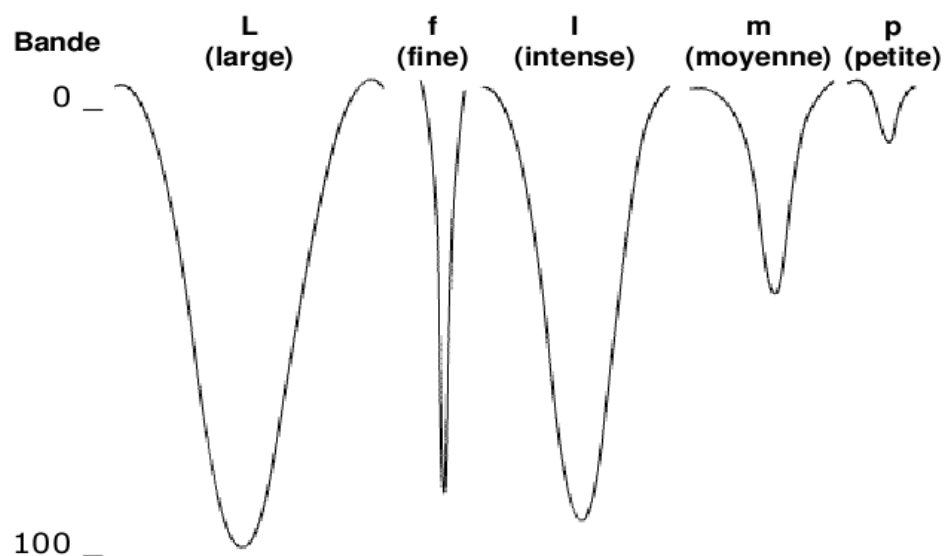
La transmittance T est égale au rapport de l'intensité transmise I à travers la substance à analyser sur l'intensité  $I_0$  transmise par le solvant. La transmittance n'a pas d'unité, sa valeur est comprise entre 0 et 1 :  $T = I/I_0$ .

Une transmittance de 100 % indique que l'IR n'est pas \_\_\_\_\_.  
Lorsqu'un IR ou une bande d'IR est absorbé alors on observe un pic ou une bande d'absorption orienté vers le bas.

**Exercice** : quelle est la longueur d'onde, en mètre, la plus absorbée par l'acide éthanóique ? Quelle est la valeur de la transmittance correspondante ?

## 1.4- La forme des bandes d'absorption

Les bandes d'absorption peuvent avoir plusieurs formes, en voici une représentation simpliste :

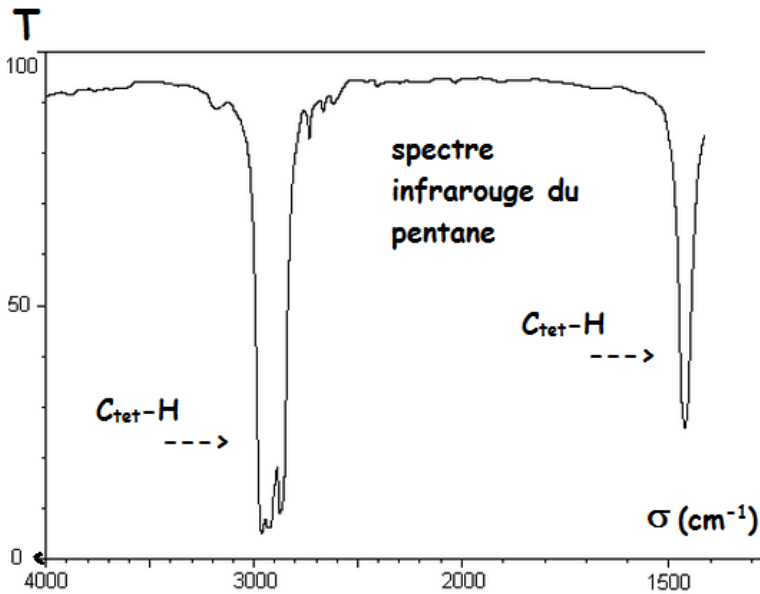


## 2- Quelques bandes d'absorption caractéristiques

Les nombres d'ondes utiles à la recherche des groupes caractéristiques sont supérieurs à  $1500\text{ cm}^{-1}$  (à part quelques exceptions comme pour la liaison C-O, voir tableau ci-dessous). Ceux inférieurs à  $1500\text{ cm}^{-1}$  ne sont utiles que pour comparer les spectres

Liaison	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre $3500$ et $3700\text{ cm}^{-1}$	Bande fine et moyenne.
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre $3100$ et $3500\text{ cm}^{-1}$	Bande forte et large.
Liaison N-H	Entre $3050$ et $3500\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison C=O	Entre $1700$ et $1800\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison C=O des esters	Entre $1700$ et $1750\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison C=O des acides carboxyliques	Entre $1660$ et $1740\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison C=O des amides	Entre $1630$ et $1710\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison C-H de CHO	Entre $2650$ et $2800\text{ cm}^{-1}$	Bande moyenne.
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre $2500$ et $3300\text{ cm}^{-1}$	Bande forte et large.
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre $1200$ et $1320\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison CO des esters	Entre $1210$ et $1260\text{ cm}^{-1}$	Bande forte.
Liaison NH des amides	Entre $3050$ et $3500\text{ cm}^{-1}$	Deux bandes moyennes larges.
Liaison NH des amides substituées	Entre $3050$ et $3400\text{ cm}^{-1}$	Bande moyenne large.

## 2.1- Bandes d'absorption C-H



Le nombre d'onde  $\sigma(C-H)$  dépend de la nature du carbone. Par exemple, le carbone tétragonal est présent dans les alcanes comme l'éthane  $H_3C_{tet}-C_{tet}H_3$ . Le carbone trigonal est présent dans les alcènes comme l'éthène  $H_2C_{tri}=C_{tri}H_2$ . D'après le tableau ci-dessus Un alcane présentera deux bandes d'absorption due à la liaison C-H:

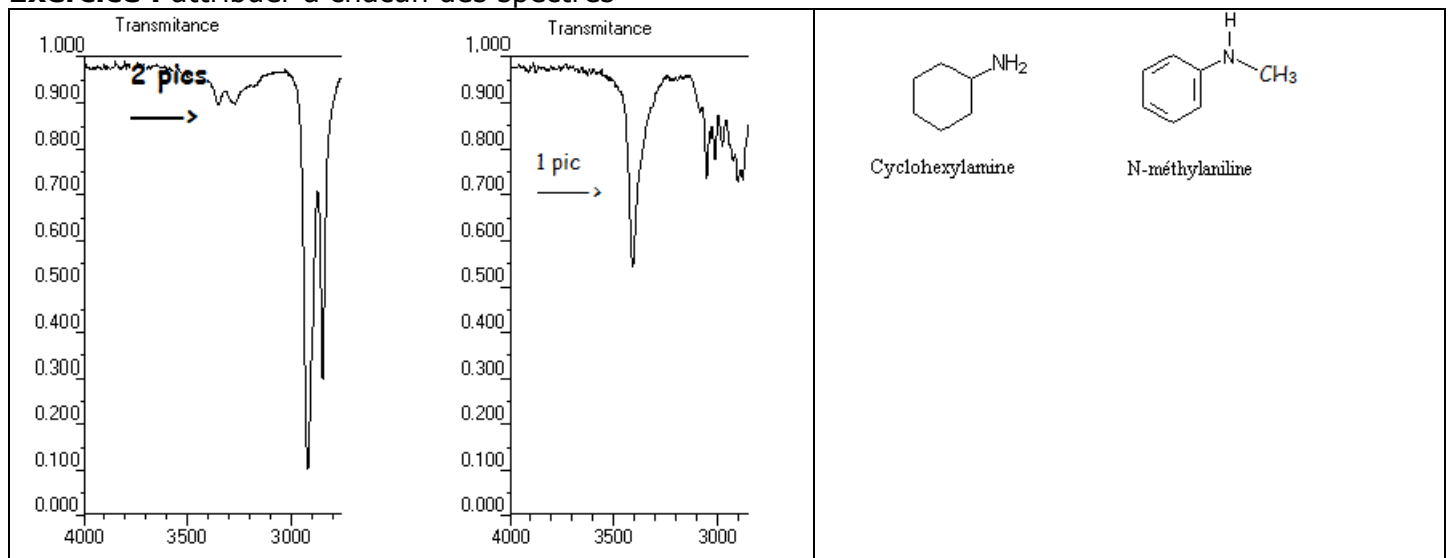
- entre 2800 et 3000  $cm^{-1}$  d'intensité forte
- entre 1415 et 1470  $cm^{-1}$  (lié à la déformation angulaire des liaisons C-H)

d'intensité forte. Un alcène présentera une bande d'absorption de moyenne intensité due à la liaison  $C_{tri}-H$  comprise entre 3000 et 3100  $cm^{-1}$ .

## 2.1- Bandes d'absorption N-H

La liaison N-H est présente dans les **amines et amides** etc. ; La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction (voir tableau). Sa bande se situe entre **3100 et 3500  $cm^{-1}$** . Remarque, le spectre IR **d'une amine  $RNH_2$**  donne 2 bandes (ou 2 pics) alors que celui d'une amine  $RNR'H$  ne donne qu'une bande (1 seule liaison N-H).

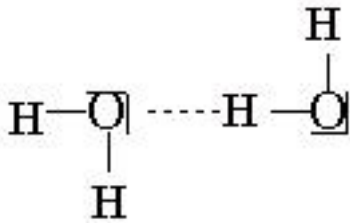
**Exercice :** attribuer à chacun des spectres



## 2.2- Cas de la liaison O-H

**Rappel:** une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène, lié à un atome A très électronégatif, interagit avec un atome B, également très électronégatif et porteur d'un doublet non liant (O, N, Cl, F). Cette liaison est notée en pointillé et les trois atomes concernés sont alignés.

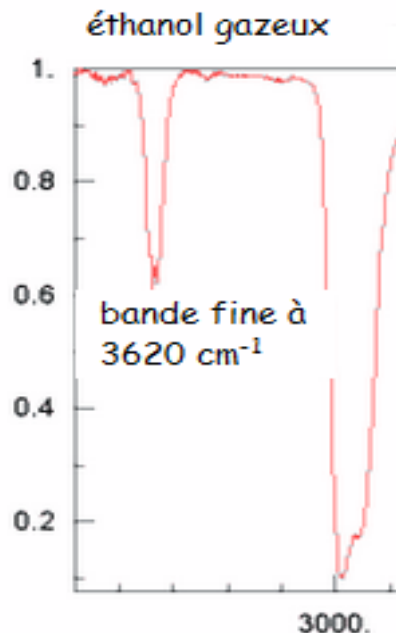
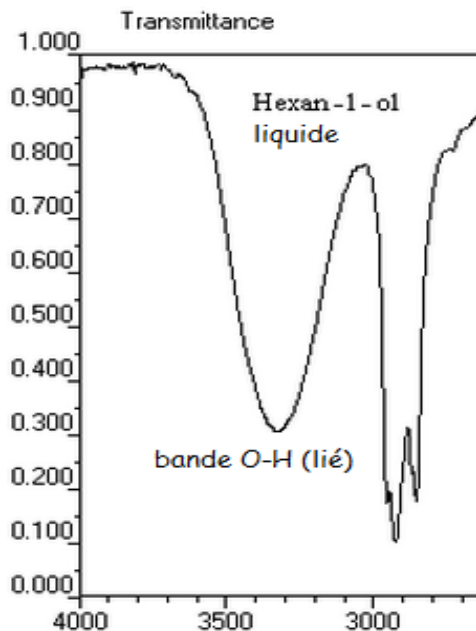
Exemple : Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau à indiquer par une flèche sur le schéma ci-contre.



La liaison hydrogène correspond à une interaction électrostatique entre l'atome d'hydrogène, qui porte un excès de charge partielle positive, et le doublet non liant d'un atome O,N ou F.

Remarques : Les liaisons hydrogènes sont plus intenses que les liaisons de Van der Waals mais beaucoup moins intense qu'une liaison covalente.

La liaison O-H se trouve dans les alcools, les acides carboxyliques. Dans **le cas des alcools**, La **liaison hydrogène affaiblit la liaison O-H**. Elle a tendance à la rompre. A l'état gazeux il n'existe pas de liaison hydrogène entre les molécules car elles se trouvent à de grandes distances les unes des autres. La liaison O-H est alors appelée **O-H<sub>libre</sub>**. A l'état gazeux la liaison O-H<sub>libre</sub> donne une bande d'absorption **forte et fine** vers **3620 cm<sup>-1</sup>**. A l'état liquide la liaison hydrogène existe, la liaison O-H est alors notée **O-H<sub>lié</sub>**. Elle est affaiblie par conséquent le **nombre d'onde** est **plus faible** et la **bande plus large**. Elle est comprise entre **3200 et 3400 cm<sup>-1</sup>**.



### 3- Méthodes d'analyse d'un spectre IR

Rechercher la présence d'un groupe carbonyle C=O : présence d'une bande intense vers 1600 - 1800 cm<sup>-1</sup>.  
Si oui, continuer ci-dessous, sinon, passer la page suivante

La molécule contient un *groupe carbonyle*  
(Présence d'une bande forte entre 1600 cm<sup>-1</sup> et 1800 cm<sup>-1</sup>)



Si Présence d'une bande moyenne entre 2650 et 2800	Si Présence d'une bande forte et large. Entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Si Présence d'une(ou de deux) bande moyenne large entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Si Présence d'une bande très forte des esters Entre 1100 et 1300cm <sup>-1</sup>
<i>Aldéhyde</i>	<i>Acide carboxylique</i>	<i>Amide</i>	<i>Ester</i>

La molécule ne contient pas de *groupe carbonyle*

Présence d'une Bande forte et large. 3100 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Présence d'une Bande fine et moyenne. Entre 3590 et 3650 cm <sup>-1</sup>	Présence d'une bande moyenne large entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Si Présence d'une(ou de deux) bande moyenne large entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Présence d'une bande fine et moyenne Entre 1600 -1650 cm <sup>-1</sup>
<i>Alcool</i>	<i>Alcool</i>	<i>Amine</i>	<i>Amine</i>	<i>Alcène</i>

Activité p 90 à partir de la question 4.  
Ex n°28p108