

COMMENT PEUT-ON IDENTIFIER UN GROUPE CARACTÉRISTIQUE ?

CHAP. 4,8



1. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE IR

QUEL MONTAGE UTILISE-T-ON ?

- On irradie l'espèce chimique étudiée par un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde se situe dans l'infrarouge (IR)

$$2,5 \text{ } \mu\text{m} \leq \lambda \leq 16 \text{ } \mu\text{m}$$

- On compare l'intensité du rayonnement transmis I_t à celle du rayonnement incident I_0 et on en déduit la **transmittance** :

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

- Si $T < 1$, une partie du rayonnement a été absorbée

Rayonnement
incident
d'intensité I_0



Rayonnement
transmis
d'intensité I_t



Enceinte dans laquelle
l'échantillon (gaz ou solution)
se trouve

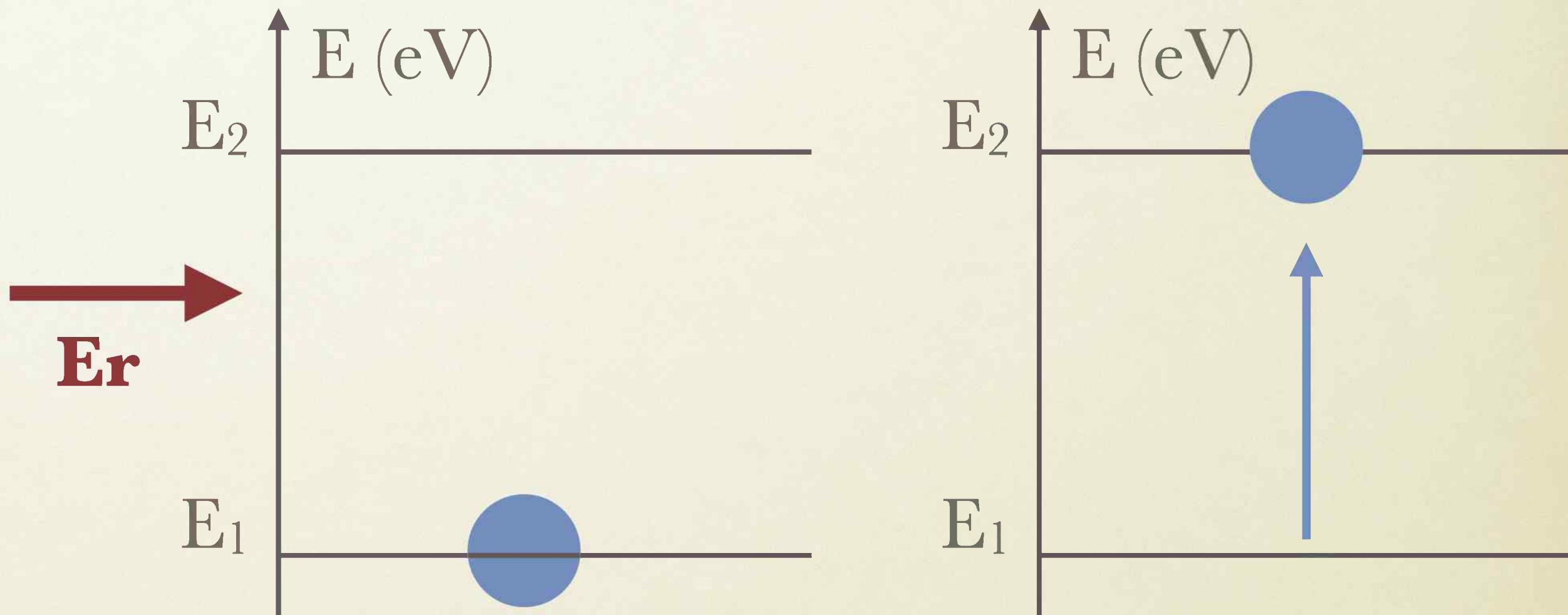
POURQUOI LE RAYONNEMENT IR PEUT-IL ÊTRE ABSORBÉ ?

- À toute onde monochromatique (sinusoïdale) peut être associé un **photon** d'énergie

$$E_r = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

puisque $\lambda = cT = c/\nu$

- Les **énergies des systèmes microscopiques sont quantifiées**. Ces systèmes peuvent absorber un photon *si son énergie est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux du système*



Un photon d'énergie $E_r = E_2 - E_1$ peut être absorbé. Le système passe alors dans un état excité

QUELQUES ORDRES DE GRANDEURS

- Énergies transportées par les photons

- **UV (proche) :**

$$E_r = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{100 \cdot 10^{-9} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 12,4 \text{ eV}$$

- **Visible :**

$$E_r = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{600 \cdot 10^{-9} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,1 \text{ eV}$$

- **IR (proche) :**

$$E_r = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{2,5 \cdot 10^{-6} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ eV}$$

- **IR (plus lointain) :**

$$E_r = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{16 \cdot 10^{-6} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$$

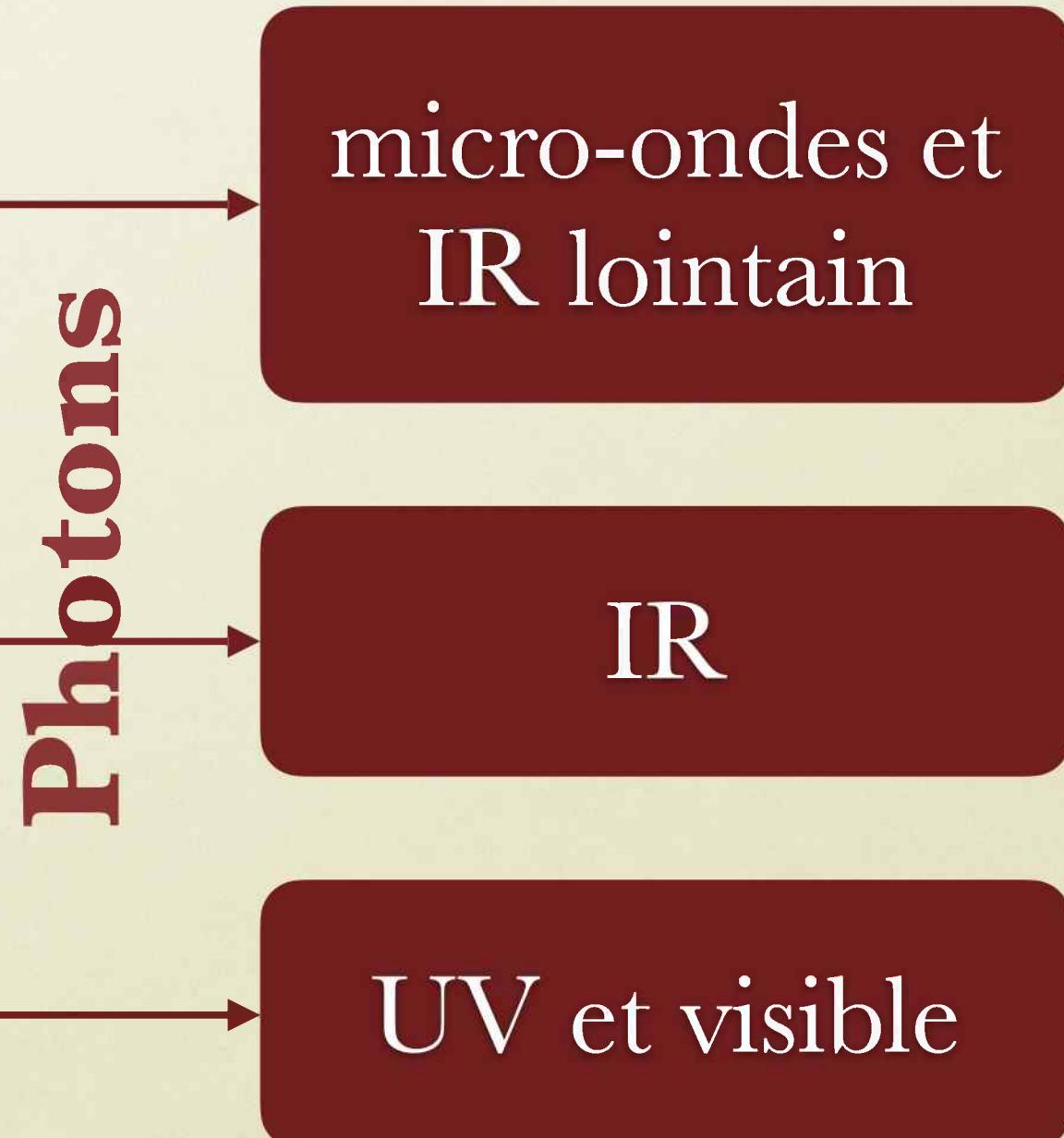
- Différence d'énergie entre les **niveaux électroniques** dans les atomes

$$|\Delta E| \approx \text{quelques eV}$$

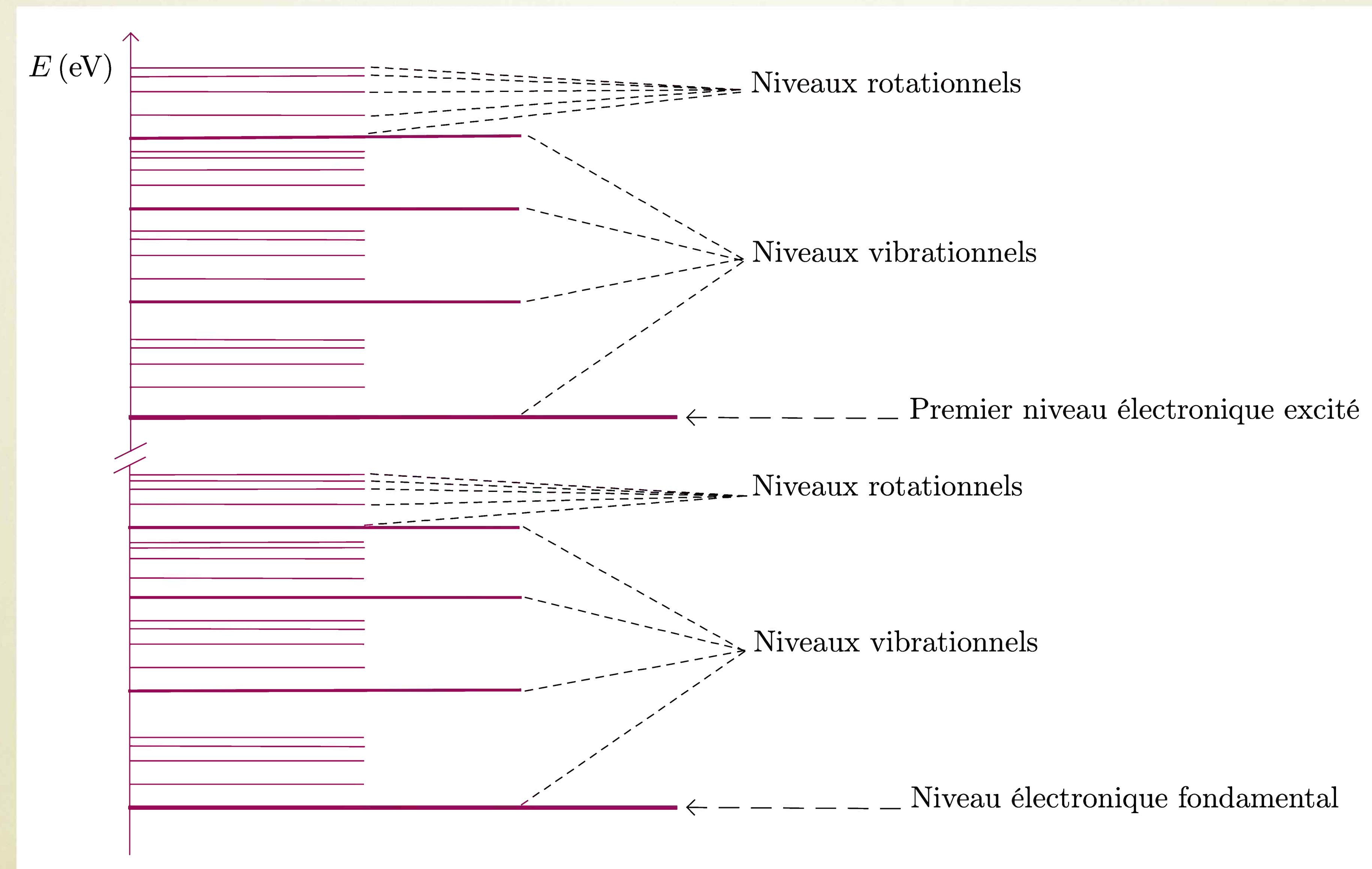
⇒ Seul un photon dont la longueur d'onde est située dans le domaine des UV (ou éventuellement le visible) transporte suffisamment d'énergie pour exciter les niveaux électroniques des atomes

TOUTES LES ÉNERGIES DES SYSTÈMES MICROSCOPIQUES SONT QUANTIFIÉES

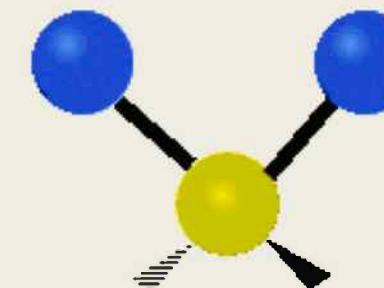
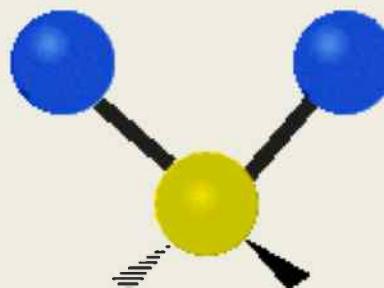
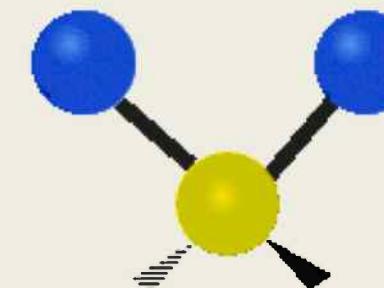
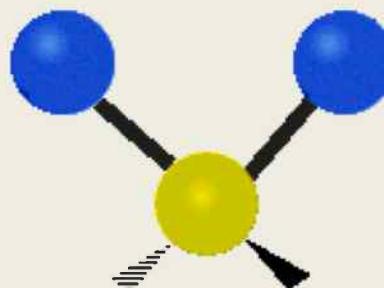
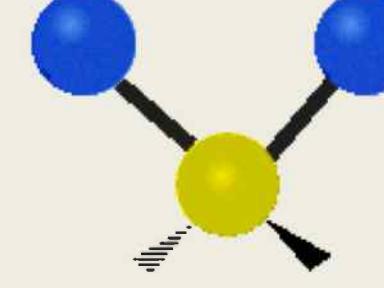
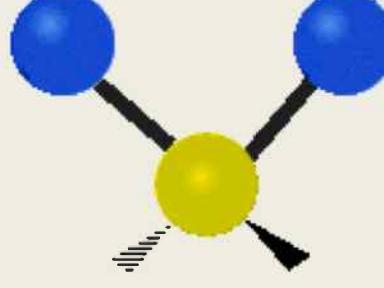
- Lorsqu'on dit que les énergies des systèmes microscopiques sont quantifiées, on ne parle pas seulement de l'énergie des atomes mais de *toutes les énergies* de ces systèmes : une molécule peut **vibrer**, se **déformer**, **s'étirer**, **tourner**, ...
- À chacune de ces déformations correspondent des énergies bien spécifiques :
 - Rotations : $|\Delta E_{\text{rotations}}| \approx 10^{-3} \text{ eV}$ → micro-ondes et IR lointain
 - Vibrations : $|\Delta E_{\text{vibrations}}| \approx 10^{-1} \text{ eV}$ → IR
 - Excitation des électrons : $|\Delta E| \approx \text{quelques eV}$ → UV et visible



SCHÉMATISATION DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DANS UNE MOLÉCULE



EN RÉSUMÉ, AU SEIN D'UNE MOLÉCULE ON PEUT TROUVER...

Symétrie Direction	Symétrique	Antisymétrique
Radiale		
Transversale		
Longitudinale		

- Mouvements possibles des atomes des fragments –CH₂– présents dans les chaînes carbonées
- Les mouvements de l'atome de carbone (en jaune) ne sont pas représentés (bien qu'il bouge) car l'amplitude de son mouvement est bien plus petite que celles des hydrogènes, plus légers

Les énergies de toutes ces déformations sont différentes et **dépendent de la liaison**

2. ANALYSE DE LA LUMIÈRE TRANSMISE : SPECTRE IR

AVANT DE COMMENCER

- Le résultat de l'analyse de la lumière n'est pas exprimé en fonction de la **longueur d'onde** λ mais du **nombre d'onde** σ :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

- Le nombre d'onde est une **fréquence spatiale**, c'est à dire le *nombre de longueurs d'onde que l'on peut compter par mètre*
- **Unité** : « par mètre » (m^{-1})
En pratique, on utilise le « par centimètre » (cm^{-1})

ALLURE D'UN SPECTRE IR

Transmittance

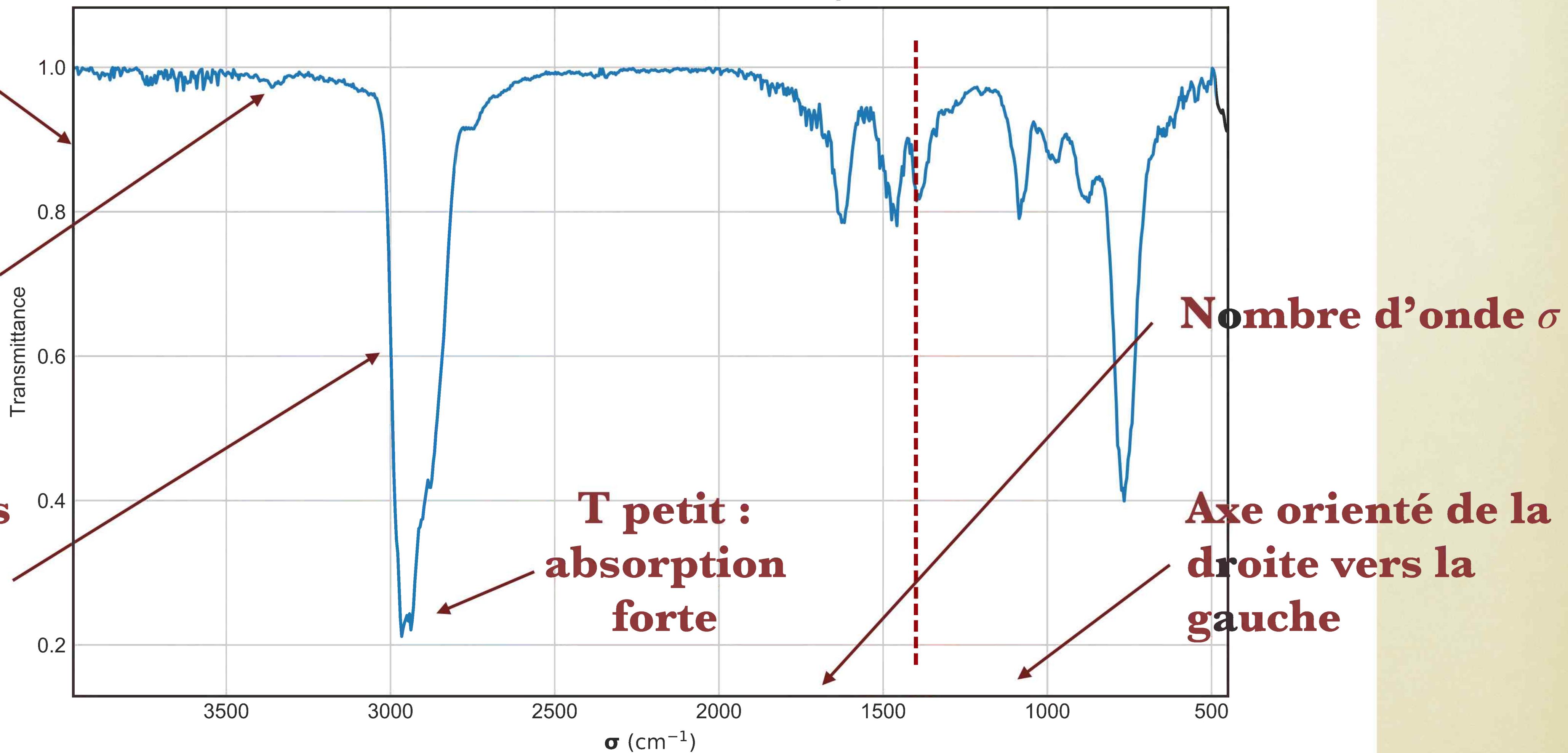
T

pas
d'absorption

$T < 1 \Rightarrow$

absorption des
photons et
déformation
spécifique

Infrared spectrum : 1-propanamine : gas



DEUX ZONES DANS LE SPECTRE

- On identifie deux zones dans le spectre :
 - **$600 < \sigma < 1400 \text{ cm}^{-1}$** : on trouve une multitude de petites bandes correspondant à des couplages entre déformations. C'est l'**empreinte digitale** de la molécule

L'empreinte digitale permet de distinguer (si l'on est un expert) deux molécules différentes appartenant à la même famille. Elle n'est donc, *la plupart du temps*, pas utilisée pour reconnaître un groupe caractéristique

- **$1400 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$** : On trouve les bandes correspondant aux vibrations d'elongation

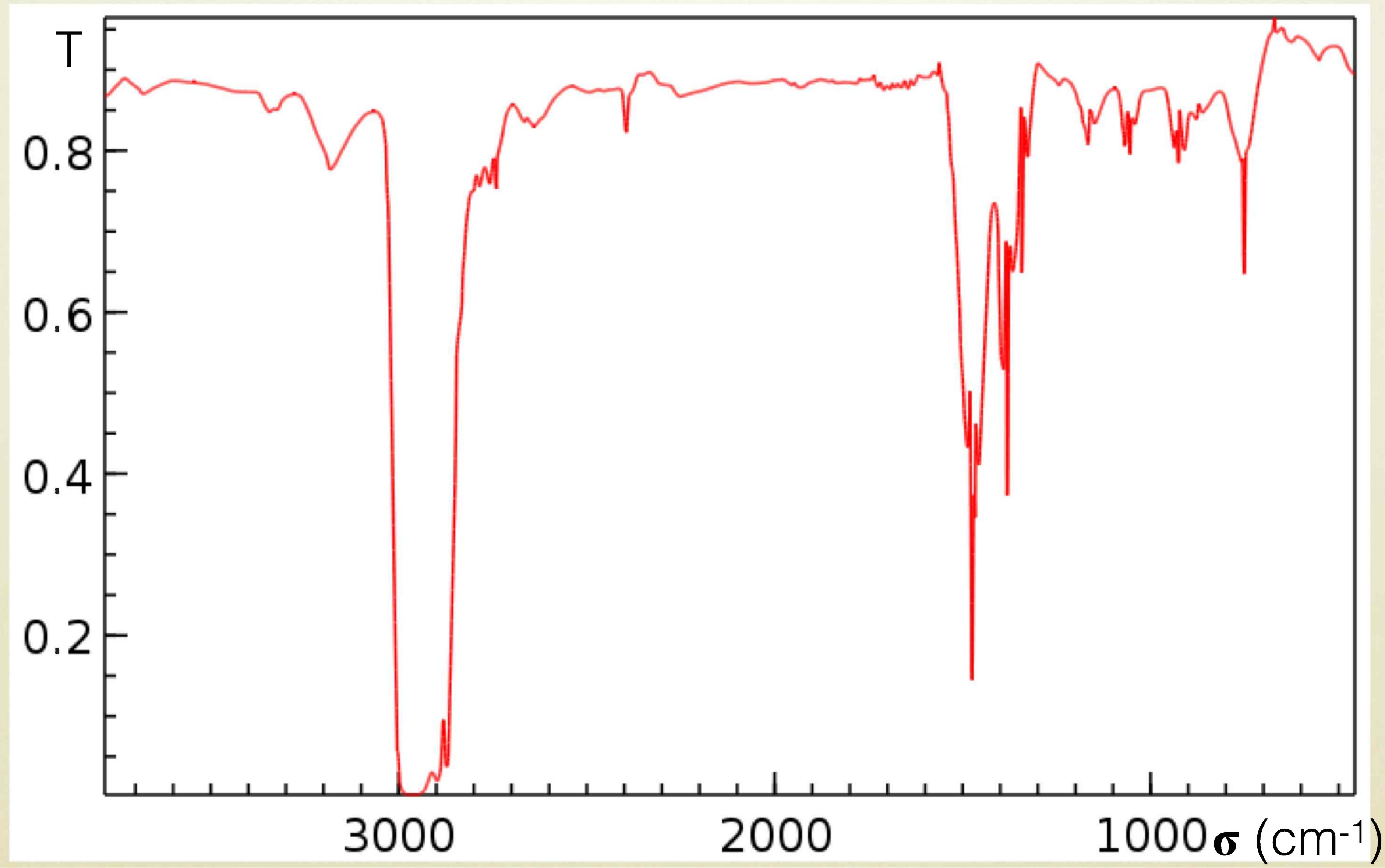
Le vibrations d'elongation permettent d'identifier les liaisons des groupes caractéristiques

BANDES D'ABSORPTION CARACTÉRISTIQUES

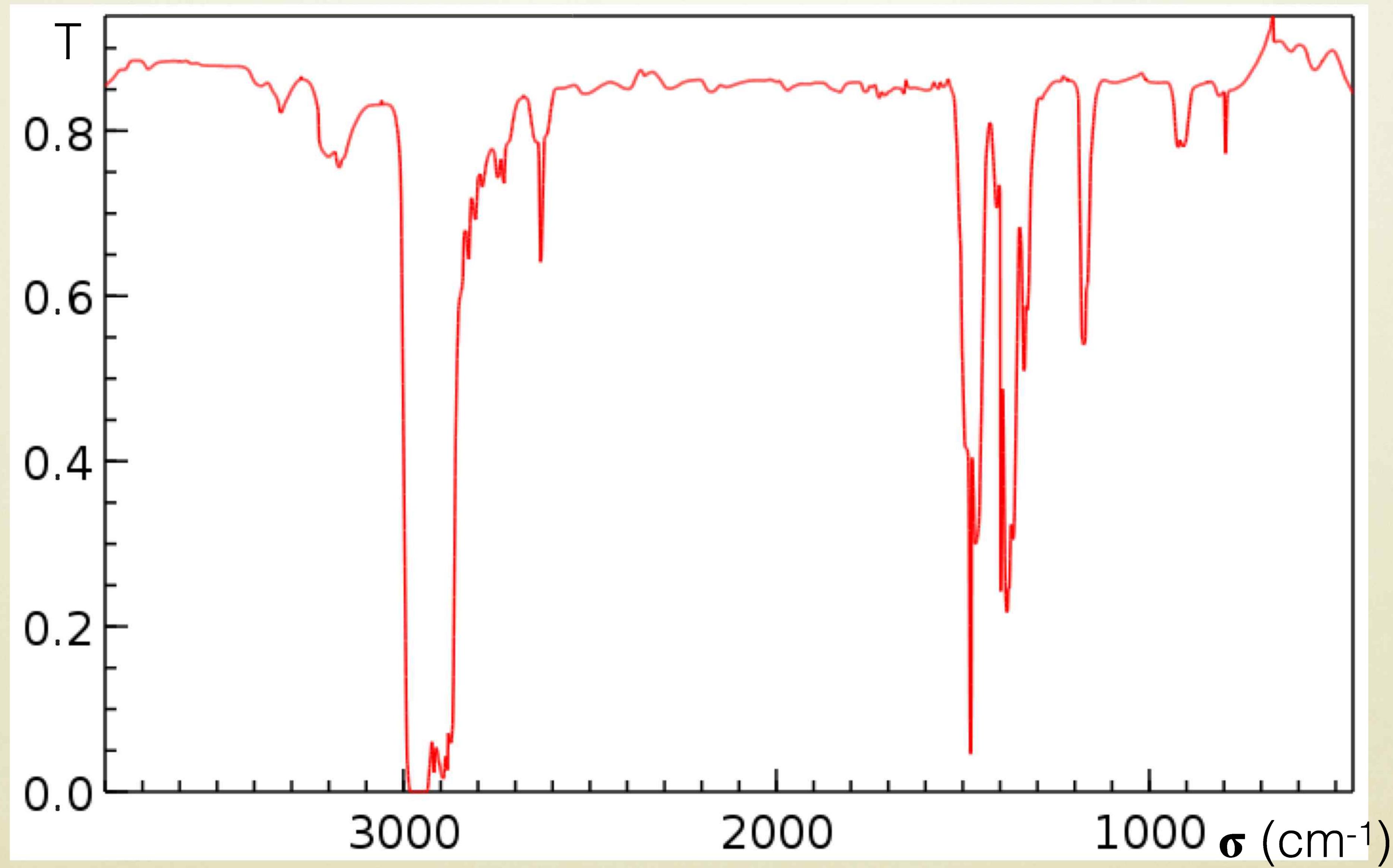
Liaison	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité
O—H	3200 à 3650	Forte
N—H	3100 à 3500	Moyenne
C _{tri} —H	3000 à 3100	Moyenne
C _{tét} —H	2800 à 3000	Forte
C=O	1650 à 1750	Forte
C=C	1625 à 1685	Moyenne
N—H	1600	Moyenne
C _{tét} —H	1415 à 1470	Forte
C—O	1050 à 1450	Forte

3. LECTURE DE QUELQUES SPECTRES IR

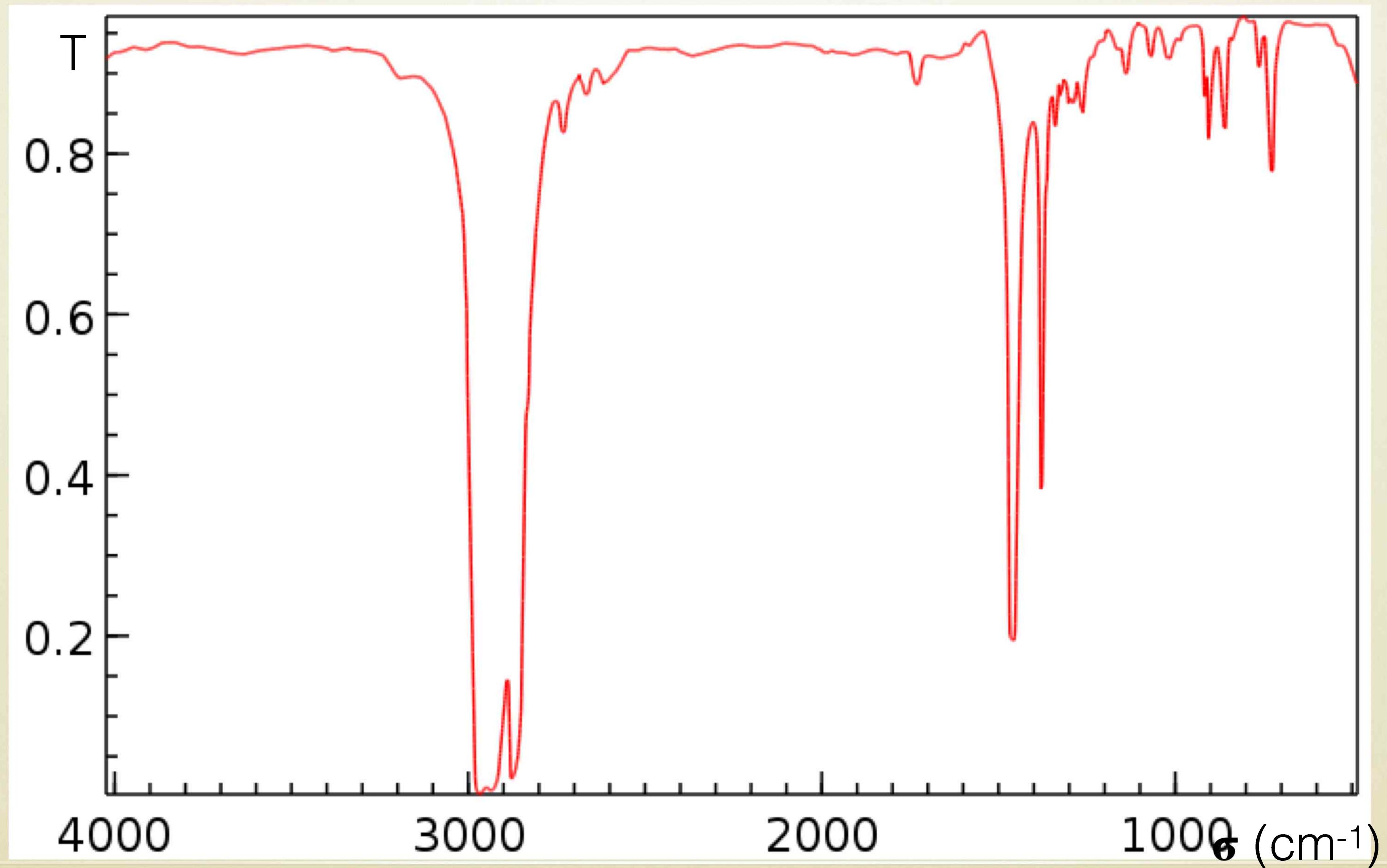
PROPANE



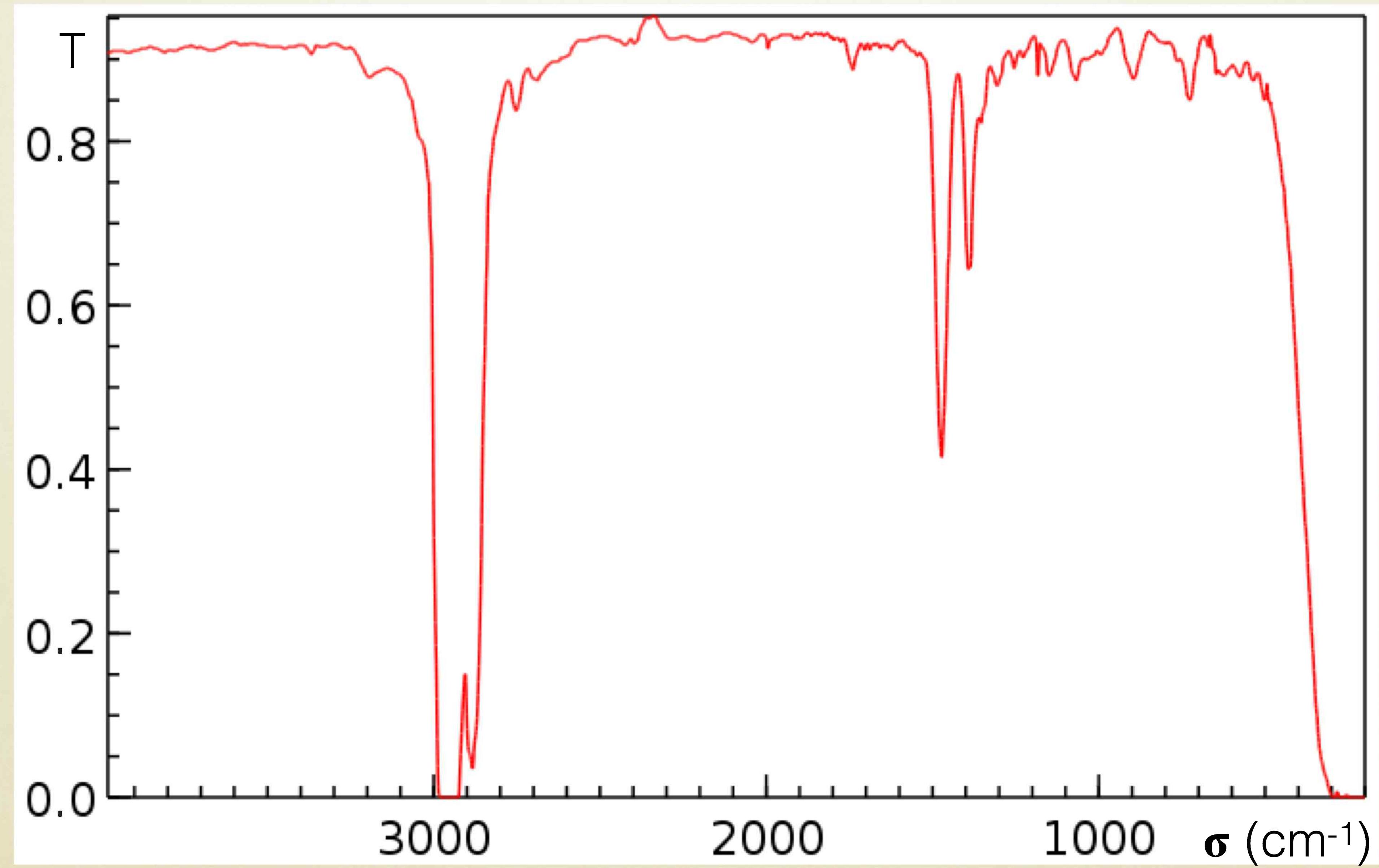
2-MÉTHYLPROPANE



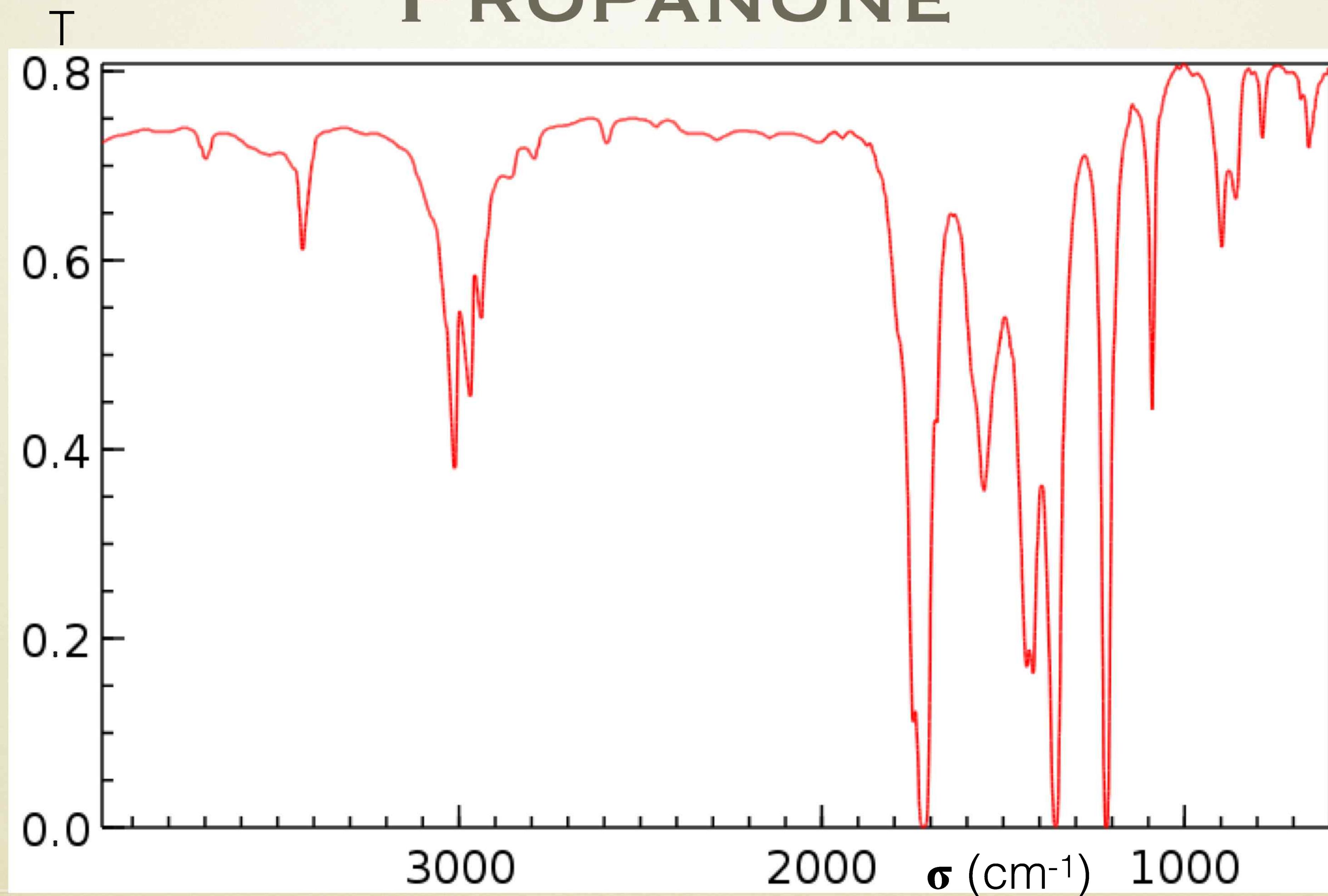
PENTANE



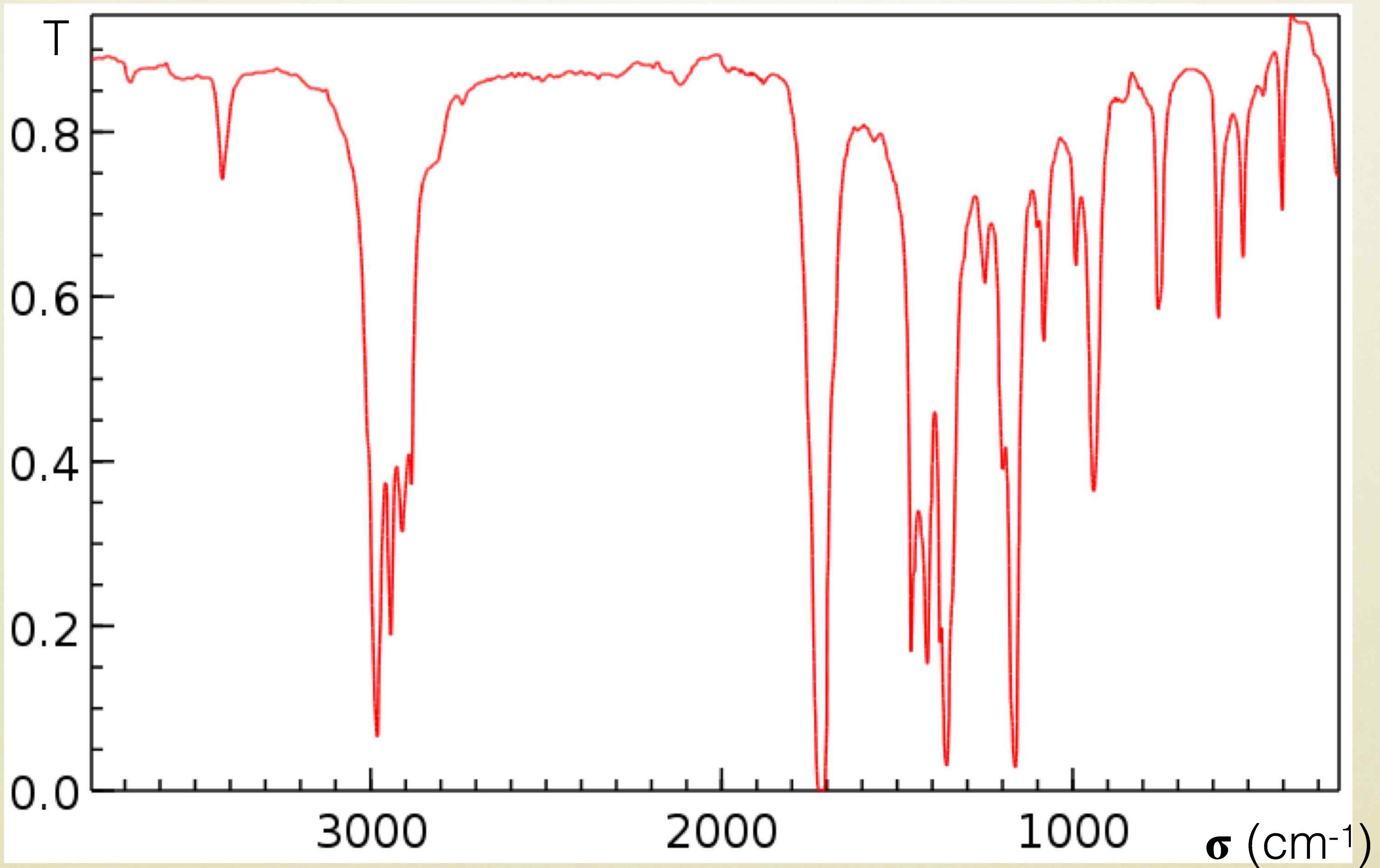
HEXANE



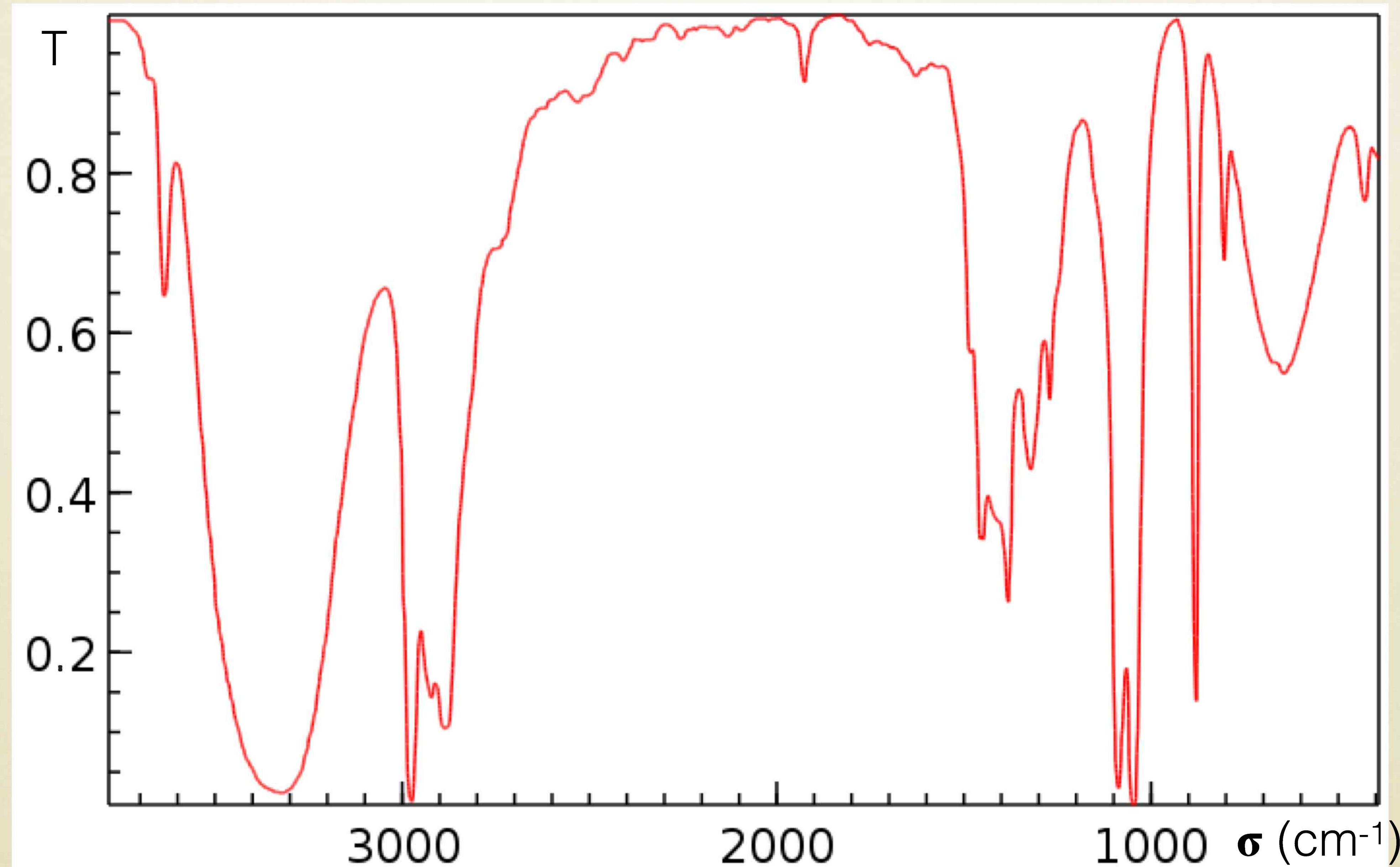
PROPANONE



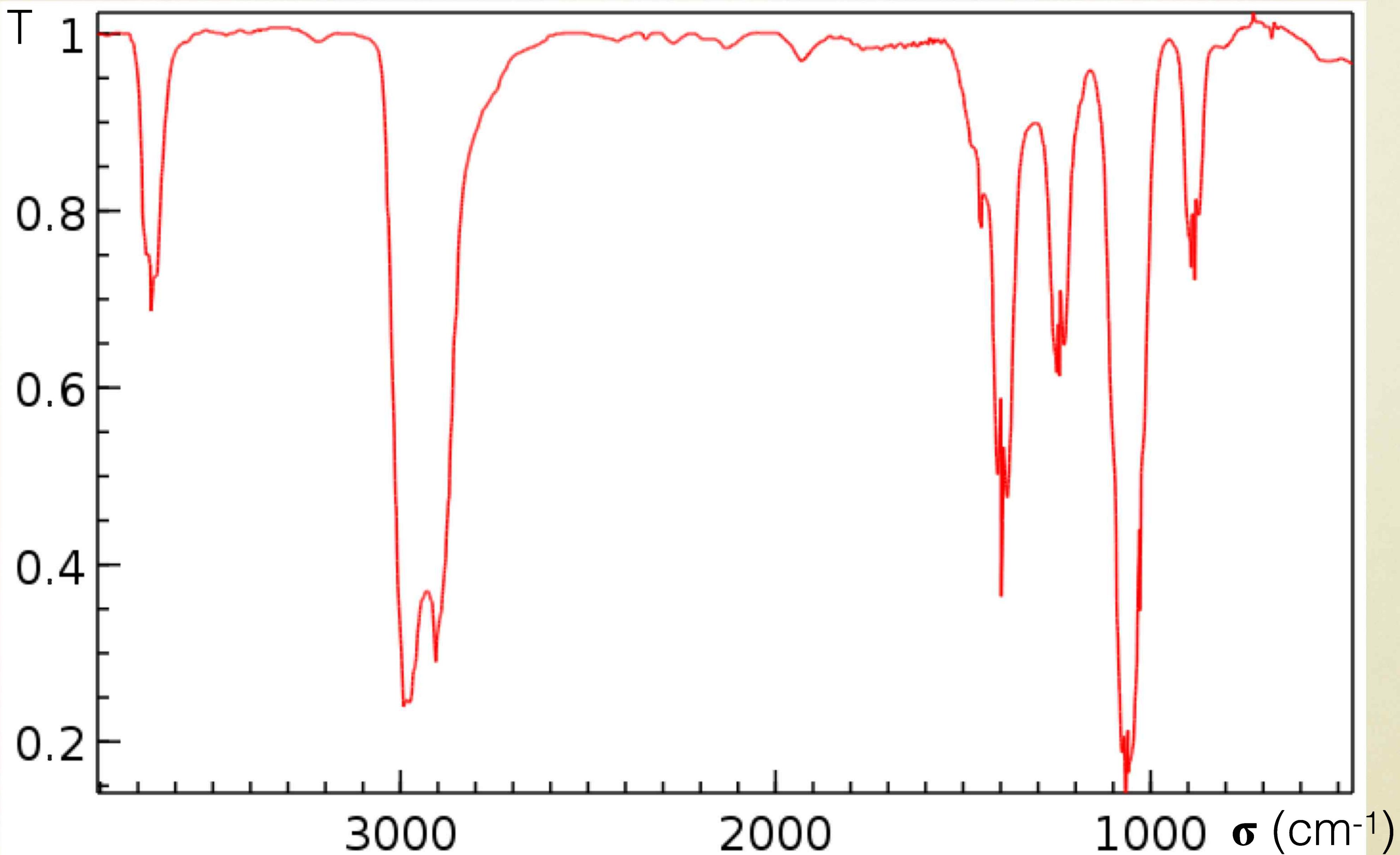
BUTANONE



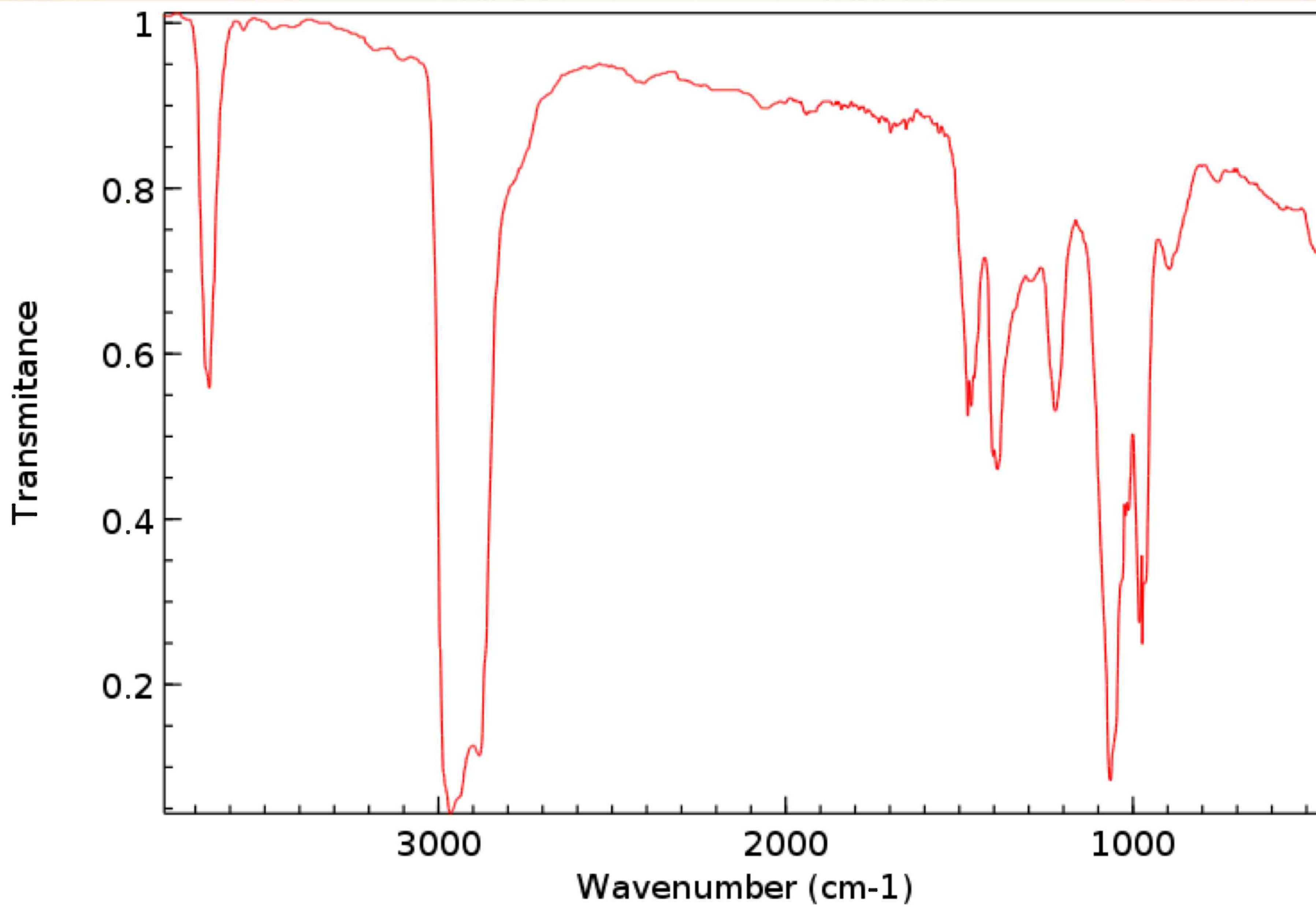
ÉTHANOL (DANS SOLVANT)



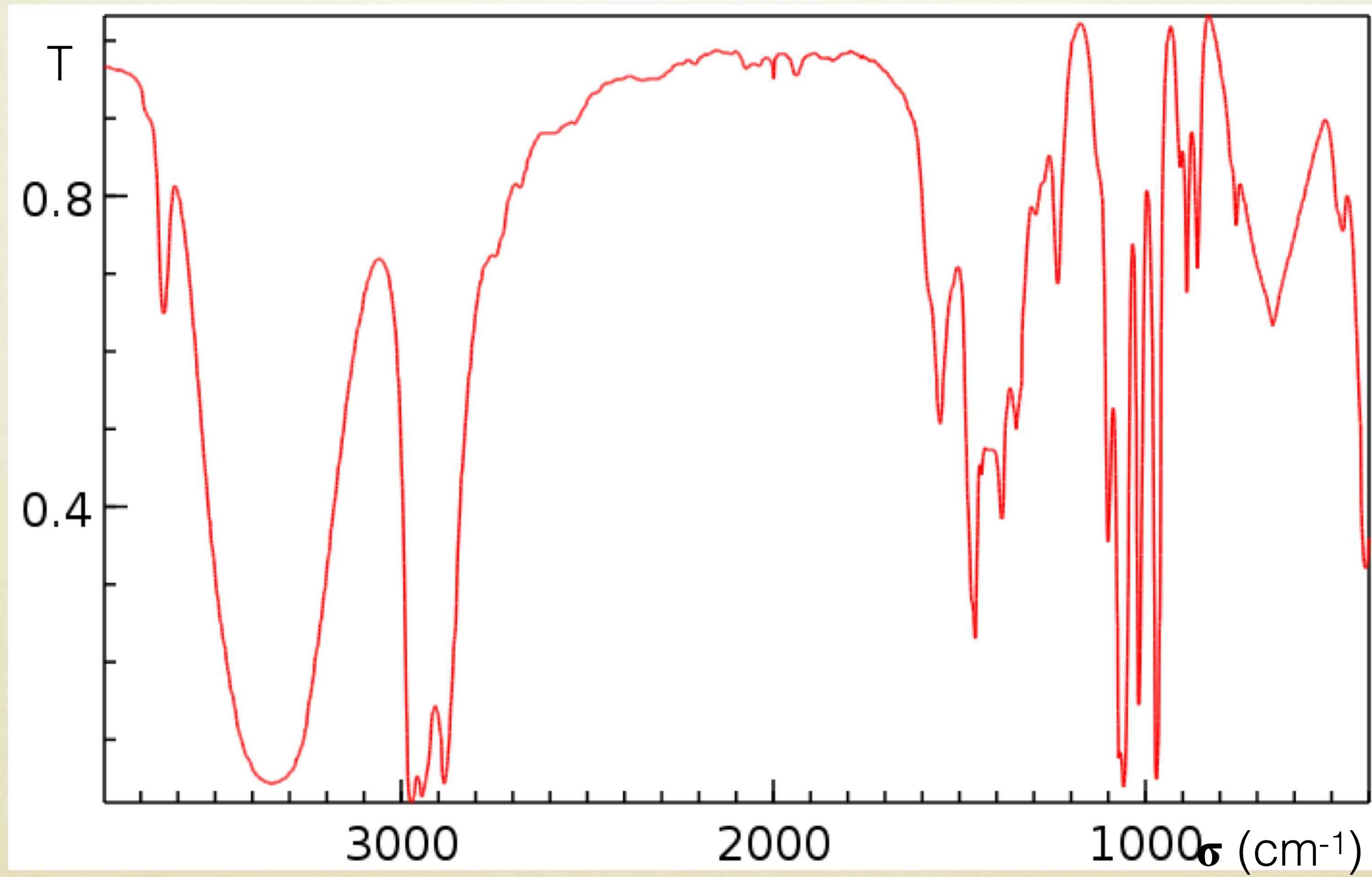
ÉTHANOL (PHASE GAZEUSE)



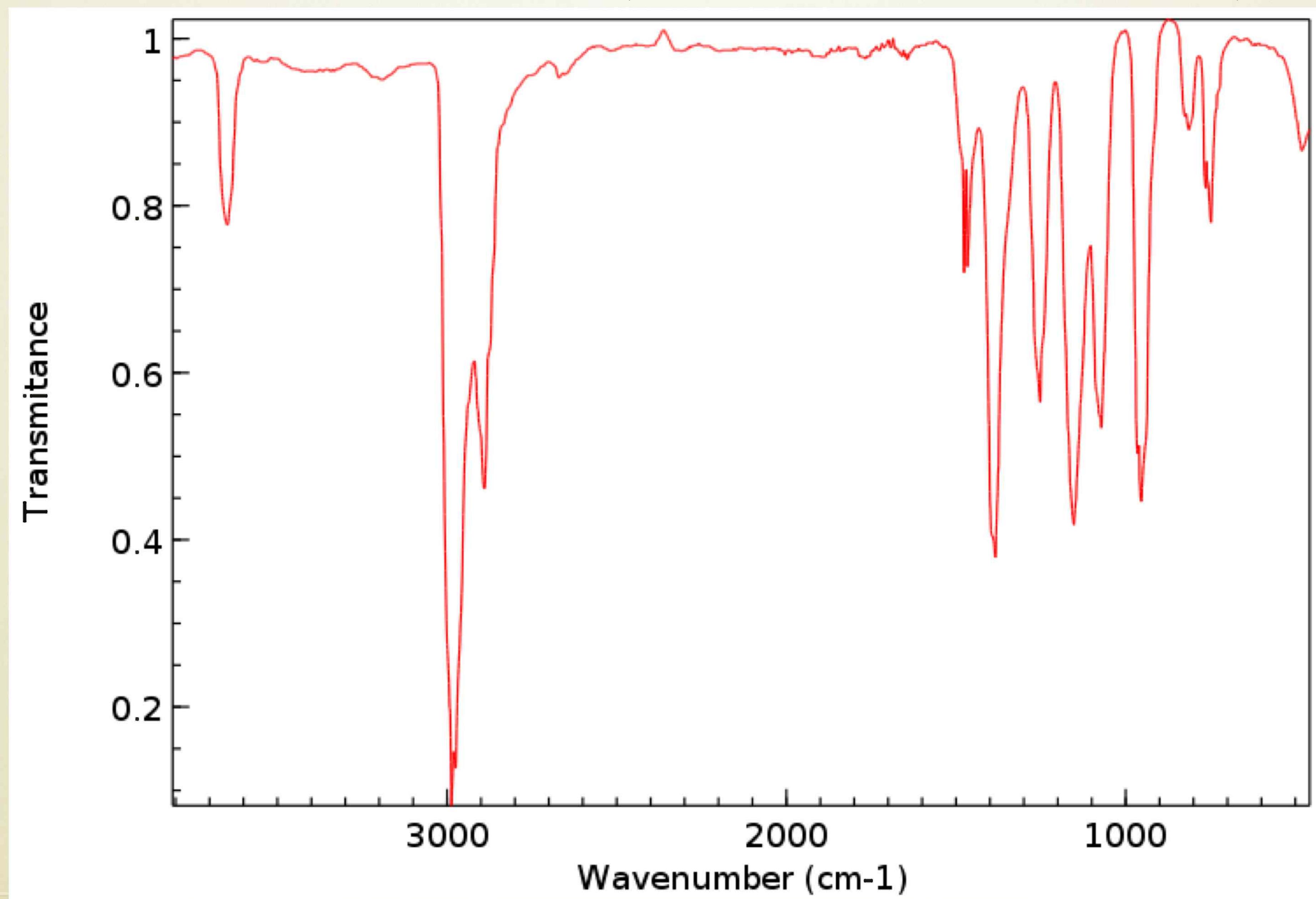
PROPAN-1-OL (PHASE GAZEUSE)



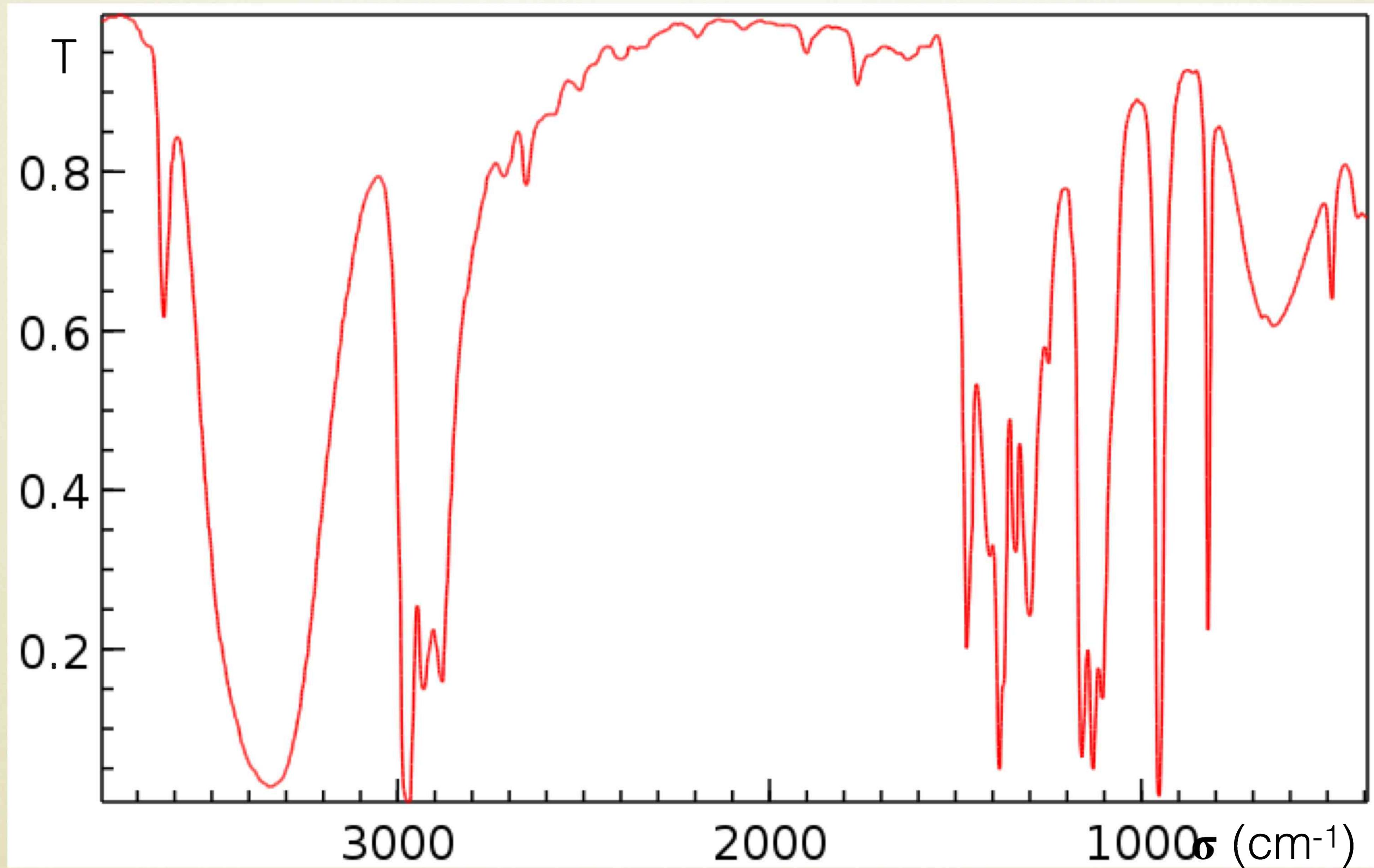
PROPAN-1-OL (DANS SOLVANT)



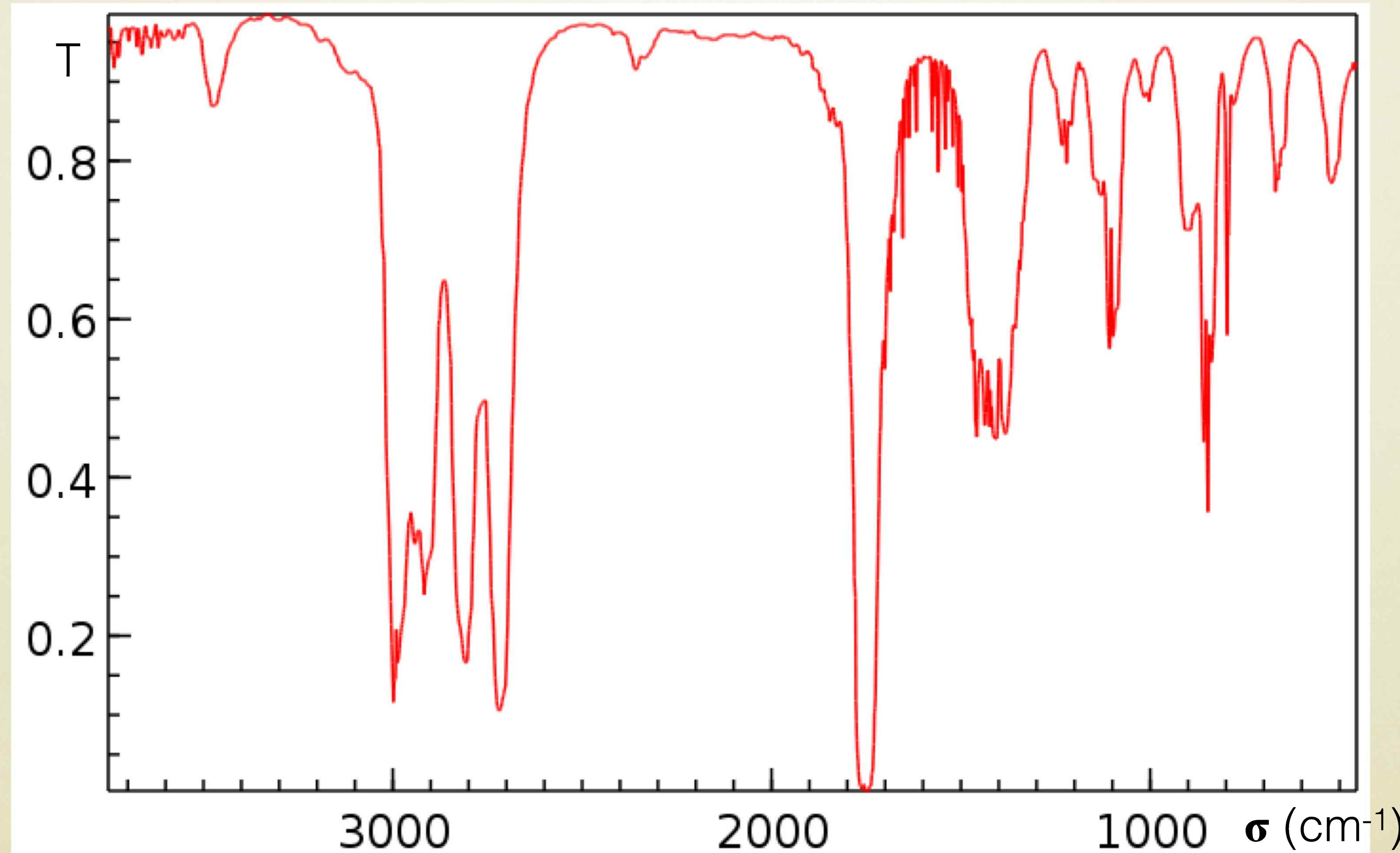
PROPAN-2-OL (PHASE GAZEUSE)



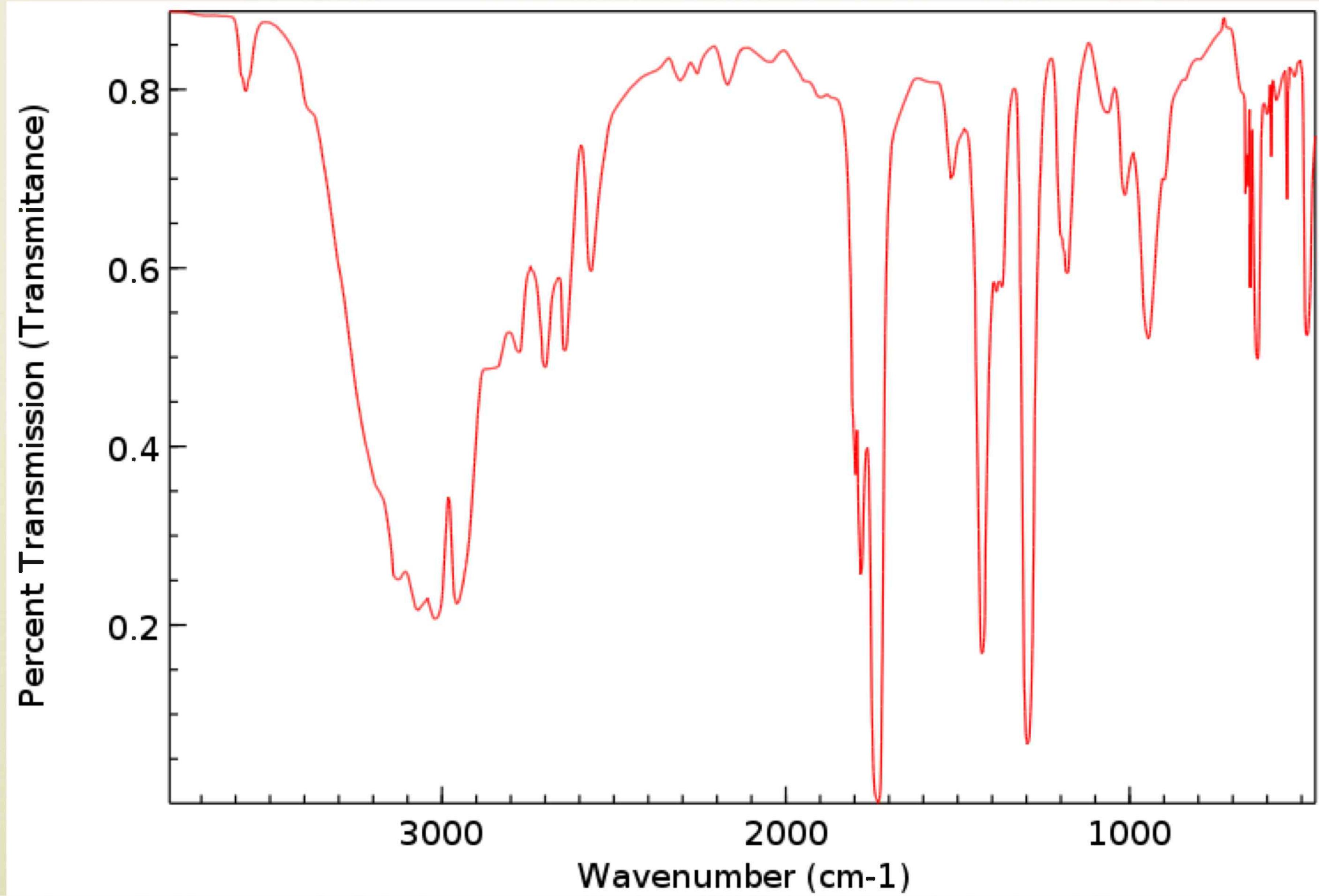
PROPAN-2-OL (DANS SOLVANT)



PROPANAL



ACIDE ÉTHANOÏQUE (PHASE GAZEUSE)



ACIDE ÉTHANOÏQUE (DANS SOLVANT)

