

Activité documentaire : spectroscopie infrarouge

Compétences évaluées	Critère de réussite	
✚ Extraire de l'information.	Les mots clés sont surlignés ou notés.	
✚ Exploiter de l'information.	Les documents adaptés sont cités dans les raisonnements	
✚ Mettre en relation une bande d'absorption sur un spectre IR et un groupe caractéristique.	Les groupes caractéristiques sont bien associés aux bandes d'absorption	
✚ Se mettre en activité.	L'investissement dans l'activité est manifeste et la concentration est soutenue.	

Doc 1 : Energie d'une molécule

L'énergie propre d'une molécule peut être décomposée en trois termes indépendants :

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

- E_{elec} : énergie électronique

Elle correspond ici à différents niveaux qui intéressent *les électrons mis en commun par des atomes dans le cadre d'une liaison de covalence*.

Elle est *quantifiée* (elle ne varie pas de manière continue mais ne peut prendre que certaines valeurs bien précises). L'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la molécule peut provoquer une transition électronique qui fait passer la molécule de l'état fondamental (énergie la plus basse) à un état excité fugitif. Le saut électronique correspond à une variation ΔE_{elec} de l'énergie électronique. Il ne peut se produire que si l'énergie du photon incident $E_{\text{photon}} = h \cdot \nu$ correspond à ΔE_{elec} . Le photon est alors absorbé, il y a conversion de l'énergie associée au rayonnement électromagnétique en énergie moléculaire électronique.

Remarque : les énergies associées aux rayonnements UVproche-visible du spectre correspondent notamment à celles qui sont nécessaires pour assurer les transitions des électrons impliqués dans les liaisons covalentes doubles ou triples.

- E_{vib} : énergie vibrationnelle

Elle est associée aux *mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre*.

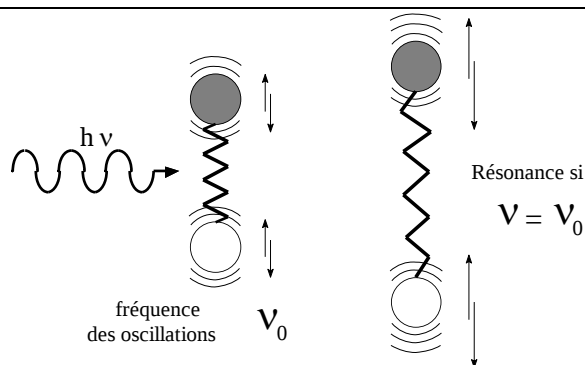
Les physiciens qui ont tenté pour la première fois de modéliser les vibrations au sein d'une molécule *diatomique* ont utilisé la mécanique de Newton. Le modèle « classique » consiste donc à assimiler les deux atomes A et B unis par une liaison de covalence à deux masses m_A et m_B reliées par un *ressort* de raideur k . Les lois de la mécanique montrent alors que les deux masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence propre ν_0 donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec : $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ (masse réduite du système)

Lorsque cette molécule est soumise à l'action d'une onde électromagnétique de fréquence ν , il y a absorption d'énergie par la molécule si $\nu = \nu_0$: la molécule entre en *résonance*.

L'absorption d'énergie par la molécule induit une augmentation de l'amplitude de vibration de la liaison le long de son axe : on parle d'*élongation*.



Le modèle quantique, plus récent et plus élaboré, prend en compte la *quantification* de l'énergie vibrationnelle de la liaison. Elle est donnée par la formule suivante :

$$E_{\text{vib}} = h \nu_0 \left(v - \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 est la fréquence donnée par la loi de Hooke

v est un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel ($v = 0, 1, 2, \dots$ etc)

Une *molécule polyatomique* peut être assimilée à un système de plusieurs masses liées entre elles par des ressorts, chaque liaison étant considérée comme un vibreur. On dit que ces différents oscillateurs sont « couplés ». Les vibrations complexes d'une molécule polyatomique peuvent se décomposer en différents *modes de vibration* indépendants appelés modes normaux qui ont chacun leur propre fréquence de résonance.

Les vibrations d'élongation ou de valence peuvent alors intéresser des groupes d'au moins 3 atomes et on distingue des *élongations symétriques ou antisymétriques*.

Il y a également des modes de *vibration de déformation angulaire* avec variation périodique des angles de valence.

Tout comme l'énergie électronique, l'énergie vibrationnelle est quantifiée mais les différents niveaux énergétiques sont bien plus rapprochés et une transition vibrationnelle correspond à une variation d'énergie ΔE_{vib} bien plus faible que celle qui est nécessaire pour effectuer une transition électronique. Ce sont les énergies associées aux rayonnements électromagnétiques de l'IR proche et moyen qui correspondent aux valeurs de ΔE_{vib} .

Ainsi, une molécule pourra absorber, par l'intermédiaire de l'un de ses oscillateurs, un photon de l'IR proche ou moyen si le quantum d'énergie $E_{\text{photon}} = h \cdot \nu$ correspond à l'écart d'énergie ΔE_{vib} qui sépare deux états vibrationnels différents. Il y aura alors transition vibrationnelle sans modification du niveau électronique. L'absorption nécessite donc ici que la fréquence du rayonnement électromagnétique soit la même que la fréquence propre de l'oscillateur. Quand le photon est absorbé, la conversion énergétique conduit à une augmentation de l'amplitude des oscillations tout en conservant la même fréquence.

- E_{rot} : énergie rotationnelle

Elle est associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Les molécules peuvent tourner autour de directions internucléaires privilégiées. L'énergie de rotation est quantifiée mais les intervalles entre les niveaux énergétiques correspondent à des quanta d'énergie bien plus petits que ceux qui sont mis en jeu dans les transitions vibrationnelles. Ces quanta correspondent à l'énergie associée aux photons de l'IR lointain qui pourront donc exciter les niveaux rotationnels sans modification de l'énergie vibrationnelle.

*Pour ce document, Voir vidéo sur YouTube : **vibration of molecules CHEMSTUDY** (The Lawrencehallscience, university of california, Berkeley)*

Doc 2 : Diagramme énergétique d'une molécule

L'énergie d'une molécule est quantifiée et les différences entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_{\text{rot}} \ll \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{\text{elec}}$$

Ordres de grandeur :

$$\Delta E_{\text{elec}} \approx 150 \text{ à } 2400 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{vib}} \approx 5 \text{ à } 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

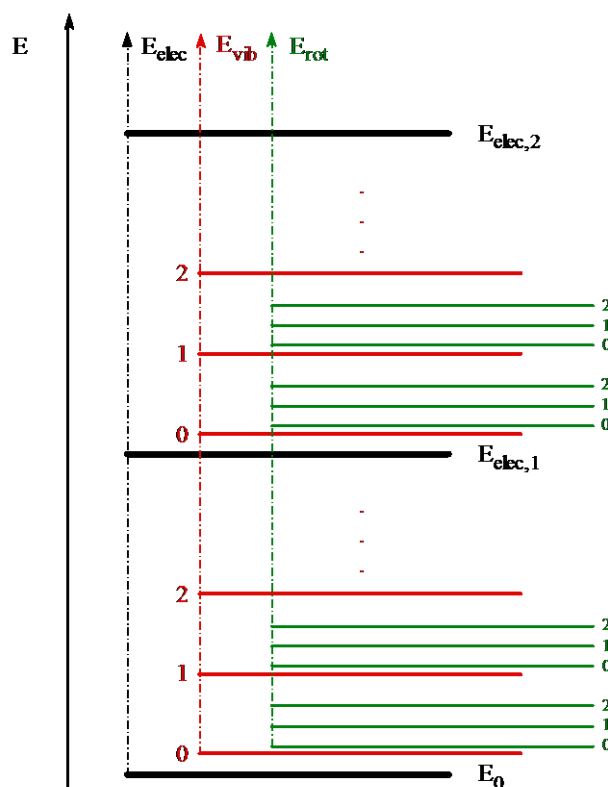
$$\Delta E_{\text{rot}} \approx 1,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ à } 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les grandeurs caractéristiques d'une onde monochromatique dans le vide sont :

Période : T (s) **célérité** : c (m.s⁻¹)

Fréquence : ν (s⁻¹) **Longueur d'onde** : λ (m)

$$c = \lambda / T = \lambda \cdot \nu$$



En spectroscopie InfraRouge, on définit une autre grandeur, nommée **nombre d'onde** :

$$\sigma = 1 / \lambda = \nu / c \quad (\text{m}^{-1})$$

La spectroscopie IR met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La gamme en terme de nombre d'onde, associée à ces transitions est :

$$\sigma_0 \approx 500 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$$

Le domaine qui nous intéressera dans le cadre des molécules organiques étudiées est plus restreint :

$$\sigma_0 \approx 500 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque : En réalité, une transition entre niveaux vibrationnels s'accompagne d'un changement de niveau rotationnel. On devrait donc parler de spectres de rotation-vibration. C'est pour cela que l'on n'obtient jamais de pic d'absorption mais une bande d'absorption.

De plus, la molécule ne s'arrête jamais de vibrer : l'état d'énergie de vibration le plus bas ne signifie pas une vibration nulle.

Les fréquences de vibration de la plupart des groupes d'atomes caractéristiques des molécules dépendent peu du reste de la molécule : ainsi, les nombres d'onde d'absorption permettent alors simplement la reconnaissance de certaines liaisons ou groupes caractéristiques au sein d'une molécule et donc de certaines fonctions chimiques.

Doc 3 : Vibrations au sein des molécules et nombre d'onde associé

Groupelement	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines primaires	N-H	3500 3410	élongation asymétrique élongation symétrique	faible faible
Amides primaires	N-H	3500 3400	élongation asymétrique élongation symétrique	faible faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
C-H (alcynes)	C-H	3340-3300	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
=CH ₂ (alcènes)	C-H	3080 2975	élongation asymétrique élongation symétrique	moyenne moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	2960 2870	élongation asymétrique élongation symétrique	forte moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH ₂ -	C-H	2925 2850	élongation asymétrique élongation symétrique	forte forte
-CH ₂ -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne

-CH	C-H	2890	élongation	faible
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 2650	élongation asymétrique élongation symétrique	faible moyenne
Nitrile	-C≡N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
Alcyne	C≡C	2150-2100	élongation	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
C=C	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable

Banque de spectre IR : consulter le site : <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Doc 4 : Méthode de dépouillement d'un spectre IR

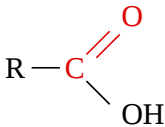
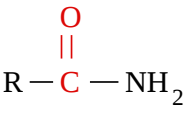
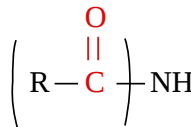
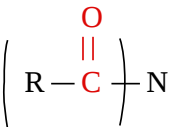
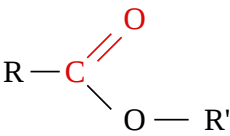
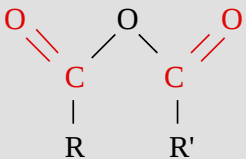
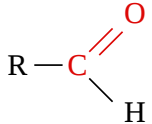
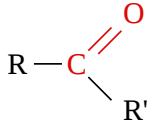
Lorsqu'on analyse le spectre d'un produit inconnu, on porte son attention sur la présence (ou l'absence) de certaines fonctions principales. Les pics C=O, O-H, N-H, C-O, C=C, C≡C, C≡N, NO₂ ainsi que les pics C-H non aliphatiques (supérieurs à 3000cm⁻¹) sont les plus frappants et donnent une information immédiate. Les pics C-H aliphatiques (inférieurs à 3000cm⁻¹) ne sont pas caractéristiques, presque tous les composés organiques présentent ces absorptions.

Il existe un nombre important de démarches de dépouillement des spectres IR. On présente ici une méthode relativement simple pour une analyse rapide. Ce n'est probablement pas la démarche la plus performante mais elle est suffisante pour les interprétations les plus simples. Elle est principalement basée sur l'étude des elongations de liaisons.

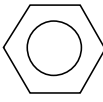
• Un groupe carbonyle est-il présent ?

Les groupes C=O donnent une absorption intense dans la région **1600-1820cm⁻¹**. Le pic est souvent le plus intense du spectre. Sa largeur est moyenne. **On ne peut pas le rater !**

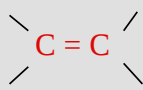
Si le groupe C=O est présent :

Il s'agit d'un acide carboxylique si OH est aussi présent. Le pic O-H est alors très large 2400-3400cm⁻¹ (il recouvre les C-H).	
Il s'agit d'un amide primaire ou secondaire s'il y a un ou deux pics N-H dans la zone 3500cm⁻¹ (intensité moyenne).	   amide primaire amide secondaire amide tertiaire
Il s'agit d'un ester s'il y a une intense absorption vers 1000 à 1300cm⁻¹ .	
Il s'agit d'un anhydride s'il y a deux absorptions C=O vers 1760 et 1810cm⁻¹ .	
Il s'agit d'un aldéhyde si l'on vérifie la présence de C-H, c'est-à-dire deux pics d'intensité moyenne 2750 et 2850cm⁻¹ .	
Il s'agit d'une cétone si les 5 choix précédents ont été éliminés.	

Si le groupe C=O est absent :

Il s'agit d'un alcool ou d'un phénol si on observe le pic O-H large dans la zone 3300-3600cm⁻¹ confirmé par la présence d'un pic C-O entre 1000 et 1300cm⁻¹.	$R - OH$ alcools I, II, III  phénol
Il s'agit d'une amine primaire ou secondaire si on vérifie une absorption N-H (d'intensité moyenne) vers 3500cm⁻¹.	$R - NH_2$ amine I $R - NH - R'$ amine II $\begin{array}{c} R'' \\ \\ R - N - R' \end{array}$ amine III
Il s'agit d'un éther si on vérifie la présence du pic C-O (et l'absence du pic O-H) vers 1000 à 1300cm⁻¹.	$R - O - R'$

• Cas des double liaisons et (ou) noyaux aromatiques :

Il s'agit d'un alcène si on vérifie une absorption assez faible vers 1650cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H vers 3080cm⁻¹.	
Il s'agit d'un composé aromatique si l'on vérifie une absorption d'intensité moyenne à forte dans la région 1450 à 1650cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H vers 3080cm⁻¹.	

• Cas des triples liaisons

Il s'agit d'un nitrile si l'on observe un pic très fin vers 2250cm⁻¹.	$R - C \equiv N$
Il s'agit d'un alcyne si l'on observe un pic fin vers 2150cm⁻¹. On recherche aussi si C-H est présent vers 3300cm⁻¹ (pic assez intense et assez fin).	$R - C \equiv C - R'$

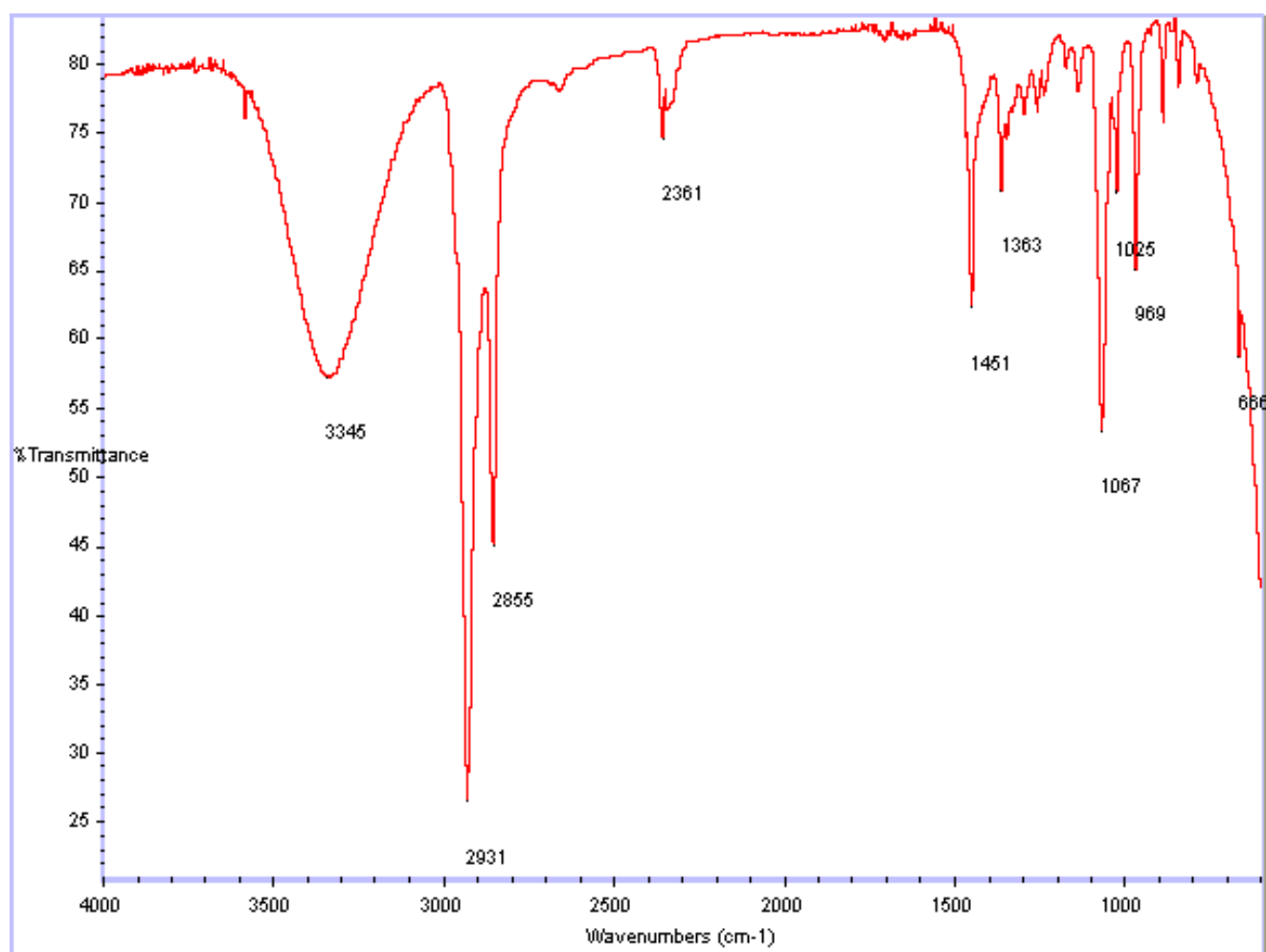
• Cas de la fonction "Nitro"

-NO₂ présente 2 absorptions fortes vers **1500 à 1600cm⁻¹** et **1300 à 1390cm⁻¹**

• Cas des hydrocarbures saturés

Il s'agit d'un alcane si aucune des informations ci-dessus n'ont été observées, si les absorptions principales sont situées dans la région des C-H en dessous de **3000cm⁻¹**, si le spectre est très simple, avec seulement des absorptions vers **1450, 1375** et peut-être **720cm⁻¹**.

Doc 5 : Exemple de spectre IR d'une molécule organique



L'appareil dédié à la spectroscopie infrarouge est le spectrophotomètre infrarouge. Un faisceau infrarouge monochromatique traverse l'échantillon. La mesure de l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde σ permet d'obtenir après analyse et traitement informatique le spectre infrarouge.

Pour des raisons historiques, la grandeur représentée en ordonnée est la *transmittance* T (en %). Cette grandeur est liée à l'absorbance A selon :

$$A = \log (1 / T) \quad \text{ou encore :} \quad T = 10^{-A}$$

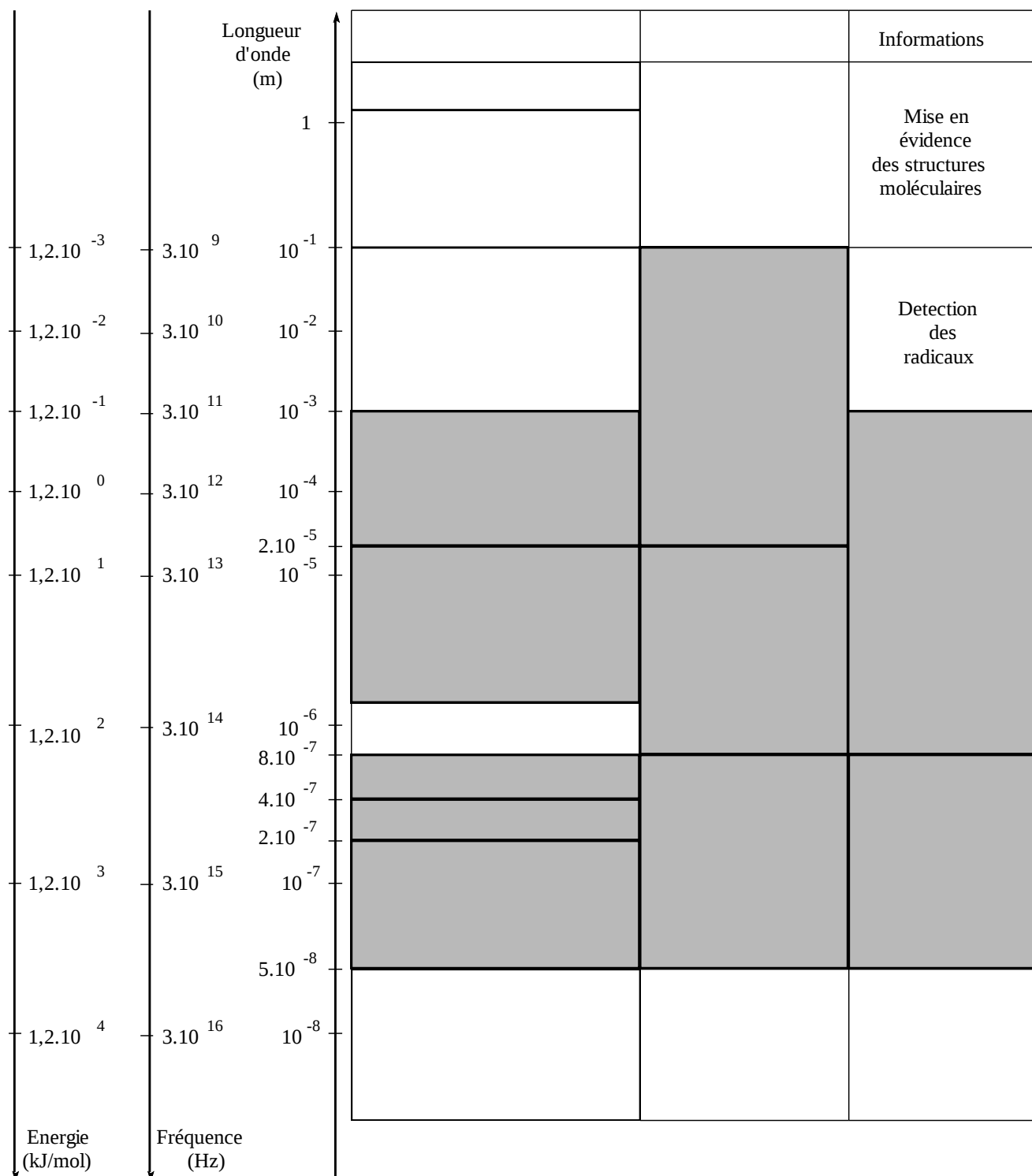
Elle varie de 0 à 1 et est souvent exprimée en pourcentage. Si $T = 100\%$, le rayonnement est totalement transmis. Si $T = 10\%$, 90% de l'intensité lumineuse est absorbée...

QUESTIONS

1 . A partir des ordres de grandeur fournis par le document 2, calculer les fréquences des rayonnements électromagnétiques qu'une molécule peut absorber lors de transitions électroniques, vibrationnelles, rotationnelles ainsi que les longueurs d'onde correspondantes.

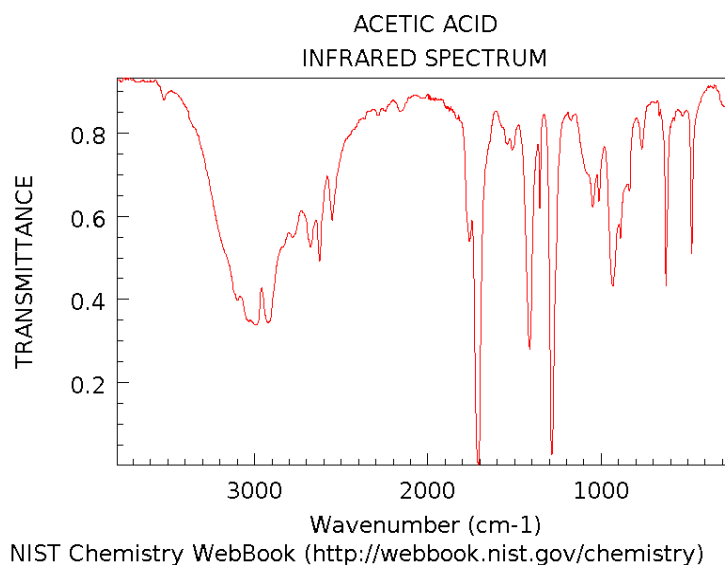
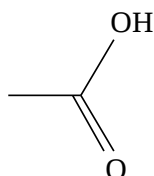
2 . Compléter le tableau ci-dessous avec les termes suivants :

transitions vibrationnelles / infrarouge lointain / mise en évidence des groupes fonctionnels / transitions rotationnelles / visible / infrarouge proche / ultraviolet / ultraviolet lointain / transitions des électrons de valence des atomes et des molécules / mise en évidence de conjugaisons, d'insaturations.

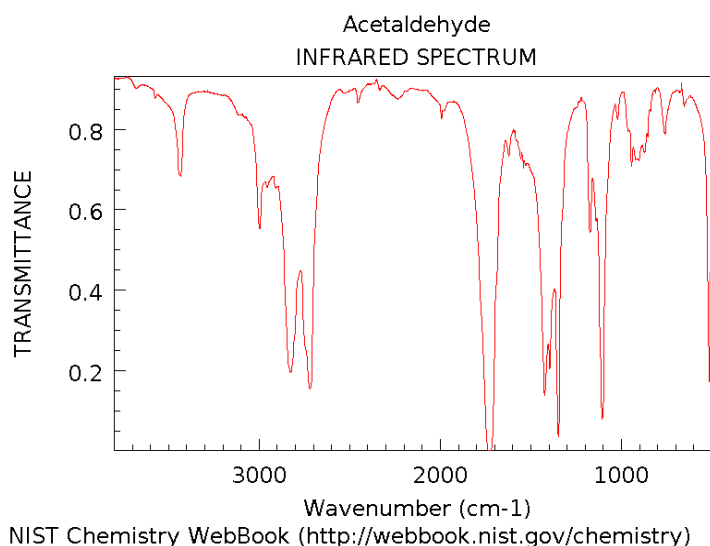
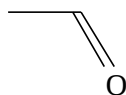


3 . En utilisant les documents 3, 4 et 5, entourer sur les spectres IR donnés ci-dessous les portions qui permettent d'identifier la molécule en citant la famille organique à laquelle elle appartient...

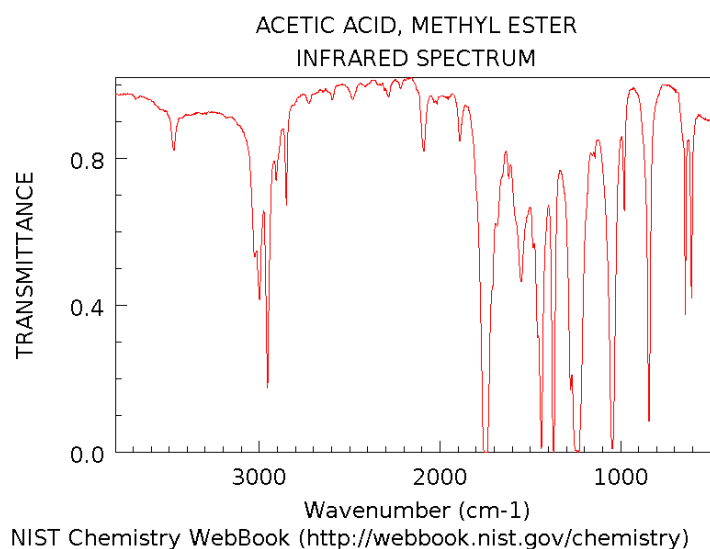
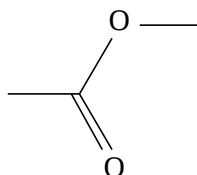
Acide éthanoïque



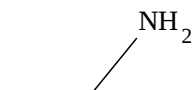
Ethanal



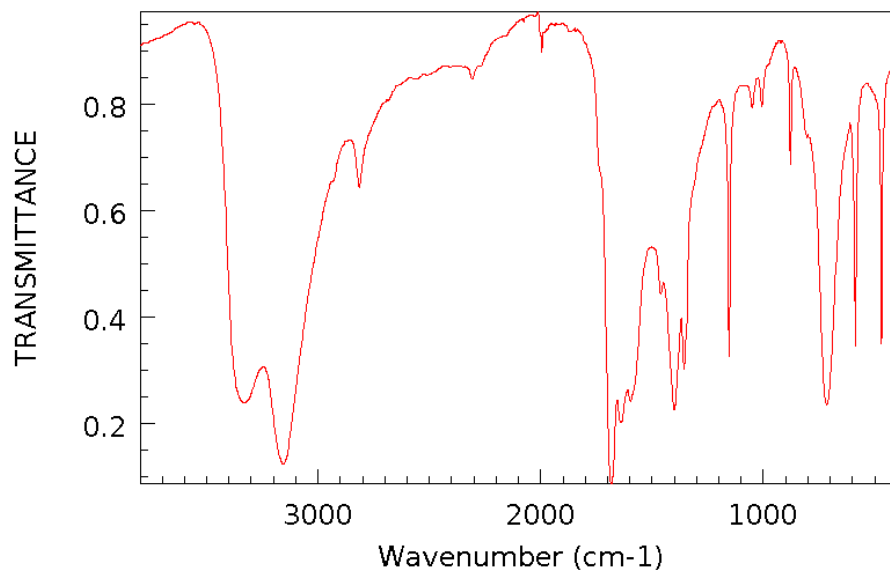
éthanoate de méthyle



Acétamide



ACETAMIDE
INFRARED SPECTRUM

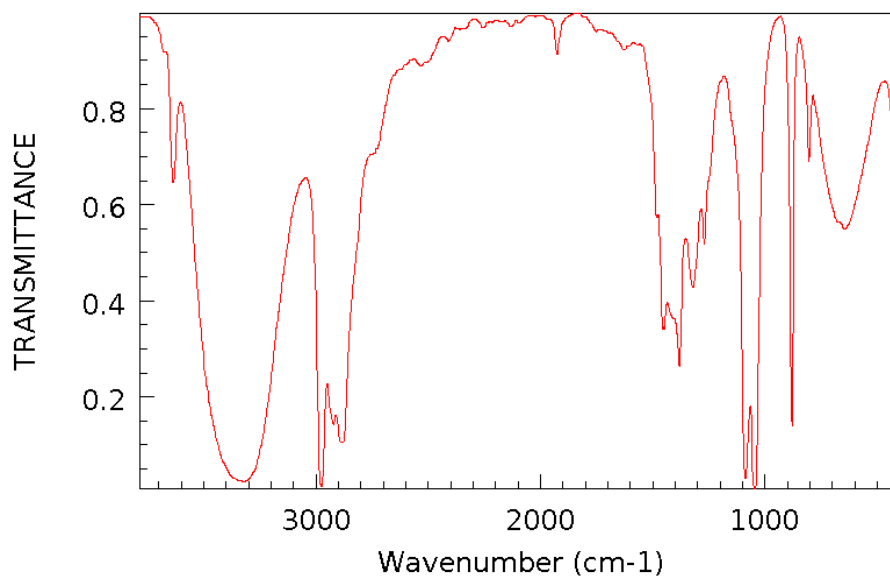


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Ethanol (liquide)



ETHANOL
INFRARED SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Remarque : les liaisons O-H impliquées dans des *liaisons hydrogène* sont dites « liées », dans le cas contraire, elles sont dites « libres ».

- Lorsque l'alcool est pur, on observe une bande très large entre **3300 et 3600 cm⁻¹**.
- Lorsqu'il est dilué dans certains solvants organiques (comme CCl₄), les groupes hydroxyle ne sont plus liés par des liaisons hydrogène. Il apparaît alors une **bande fine à un nombre d'onde plus important...**