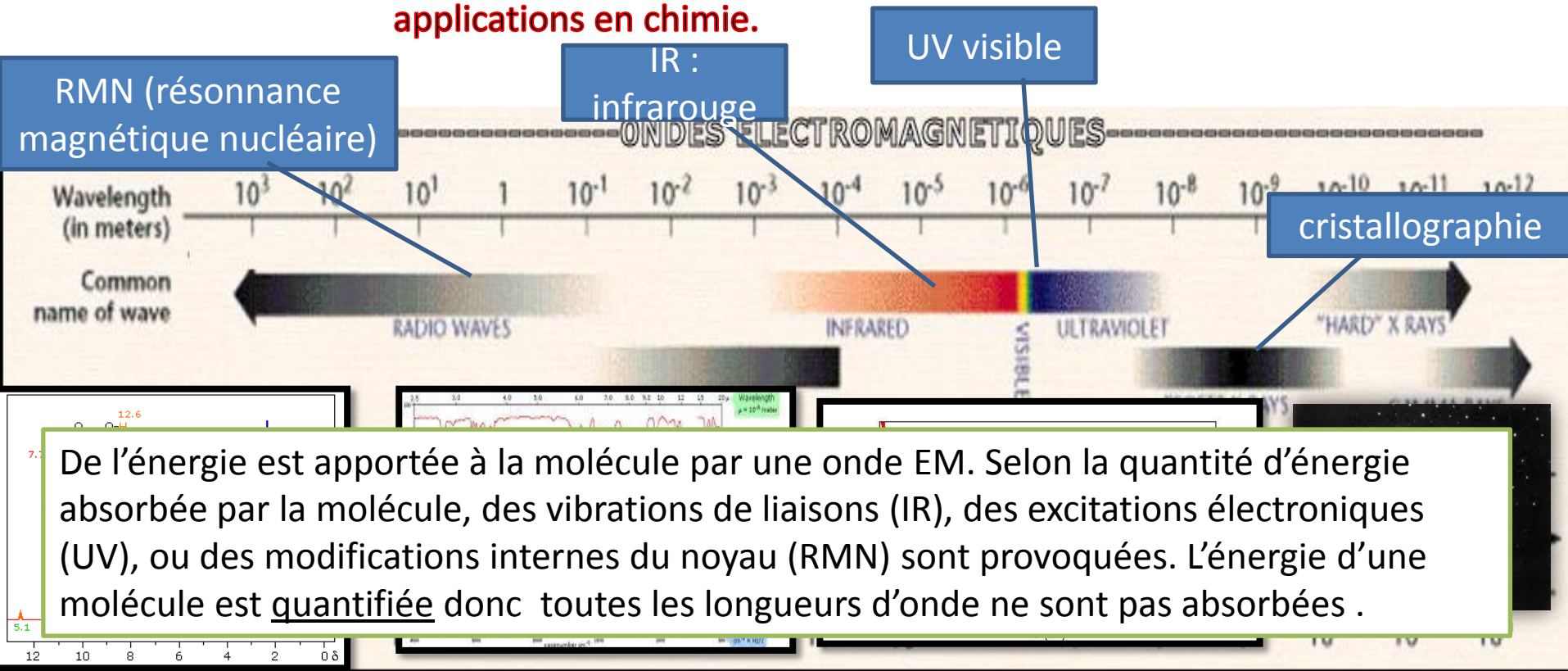


# Spectroscopie

Problématique : comment identifier une espèce chimique ?

**1-Réaction chimique :** de moins en moins utilisée car elle nécessite d'autres espèces chimiques et dégrade l'espèce à analyser.

**2- la spectroscopie :** permet d'obtenir beaucoup plus d'informations qu'une simple reconnaissance de fonction chimique, avec des quantités de produits dix fois moindre. Pour un domaine de longueur d'onde donné, quasiment **tous les types de rayonnement électromagnétique trouvent des applications en chimie.**



De l'énergie est apportée à la molécule par une onde EM. Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées. L'énergie d'une molécule est quantifiée donc toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées .

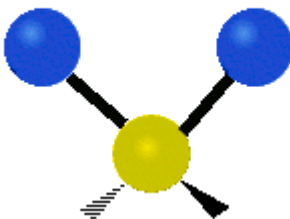
# Spectroscopie infrarouge

Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses – les atomes- reliées par des ressorts de raideur variable – les liaisons-.

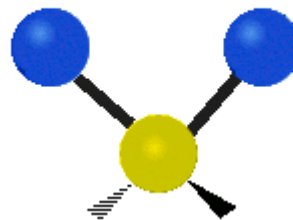
La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires).

En apportant de l'énergie, le système liaison - atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui est propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration mais peut subir aussi des déformations Ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de **nombreuses bandes d'absorption**

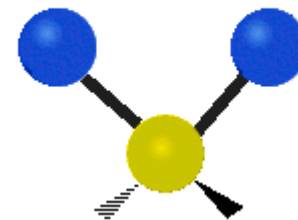
étirement symétrique



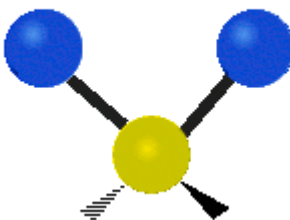
étirement antisymétrique



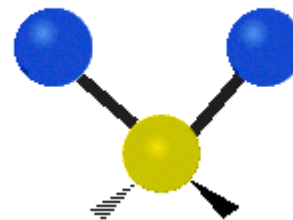
Cisaillement



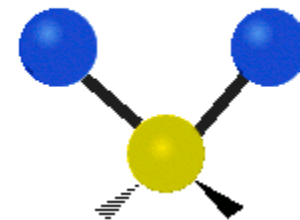
Bascule



Agitation



Torsion



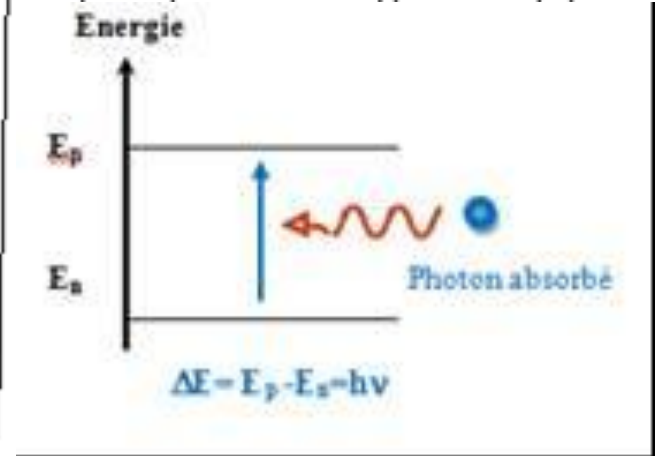
# Comment se présente un spectre Infrarouge ?

$\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$  et  $\lambda$  en  $\text{cm}$

Un spectre Infrarouge fait apparaître en abscisse le nombre d'onde  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

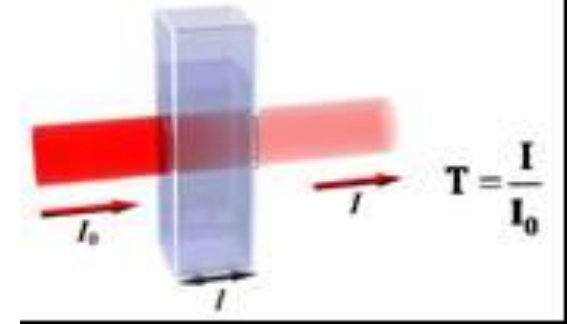
Le nombre d'onde  $\sigma$  a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc}$$



Un spectre Infrarouge fait apparaître en ordonnée la transmittance (exprimée en %)

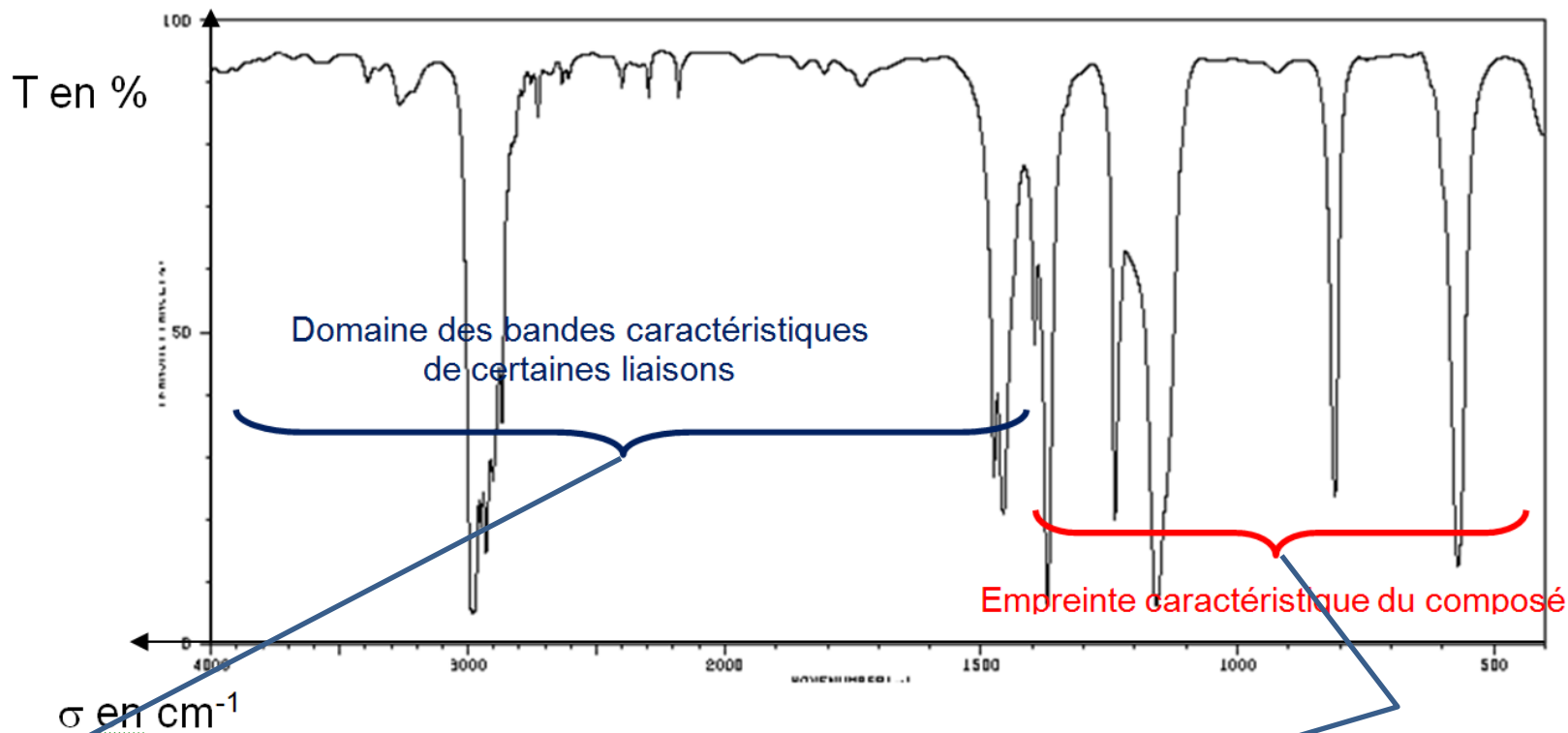
$$T \text{ en \%} = \frac{I}{I_0} \times 100$$



Une transmittance, de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption ; de ce fait les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.

Le spectre IR s'étend de  $600$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des longueurs d'onde dans le vide comprises entre  $2,5$  et  $17$  micromètre.

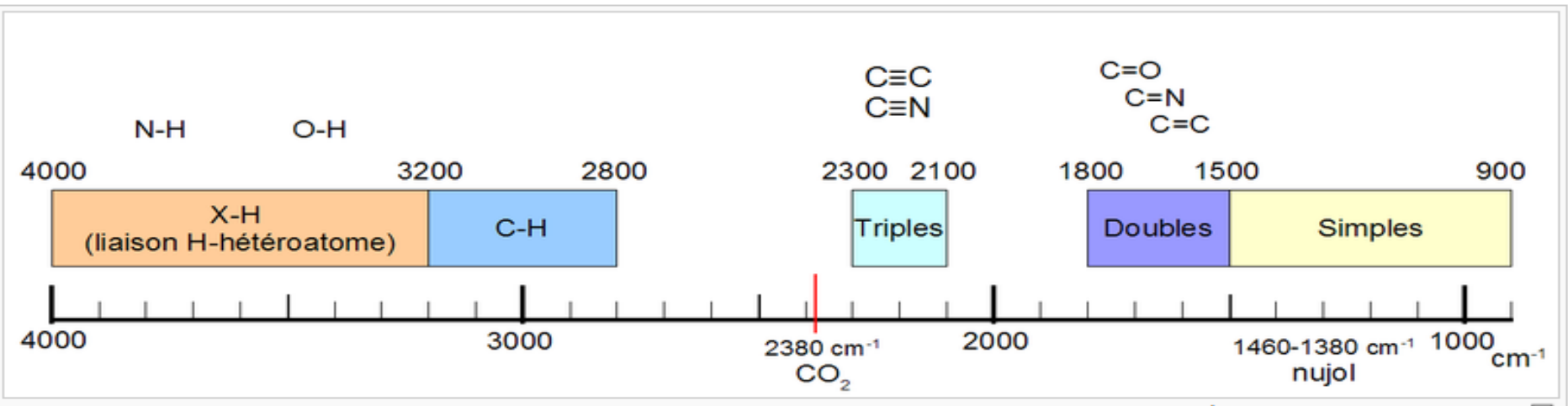
## Exemple du spectre du chlorure de tertio-butyle ou 2-chloro-2méthylpropane



La région qui correspond aux grandes valeurs de  $\sigma$  ( $4000-1300 \text{ cm}^{-1}$ ) où apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons, par exemple C=O, C=C, C-H, O-H, N-H...qui permet l'identification de groupes caractéristiques.

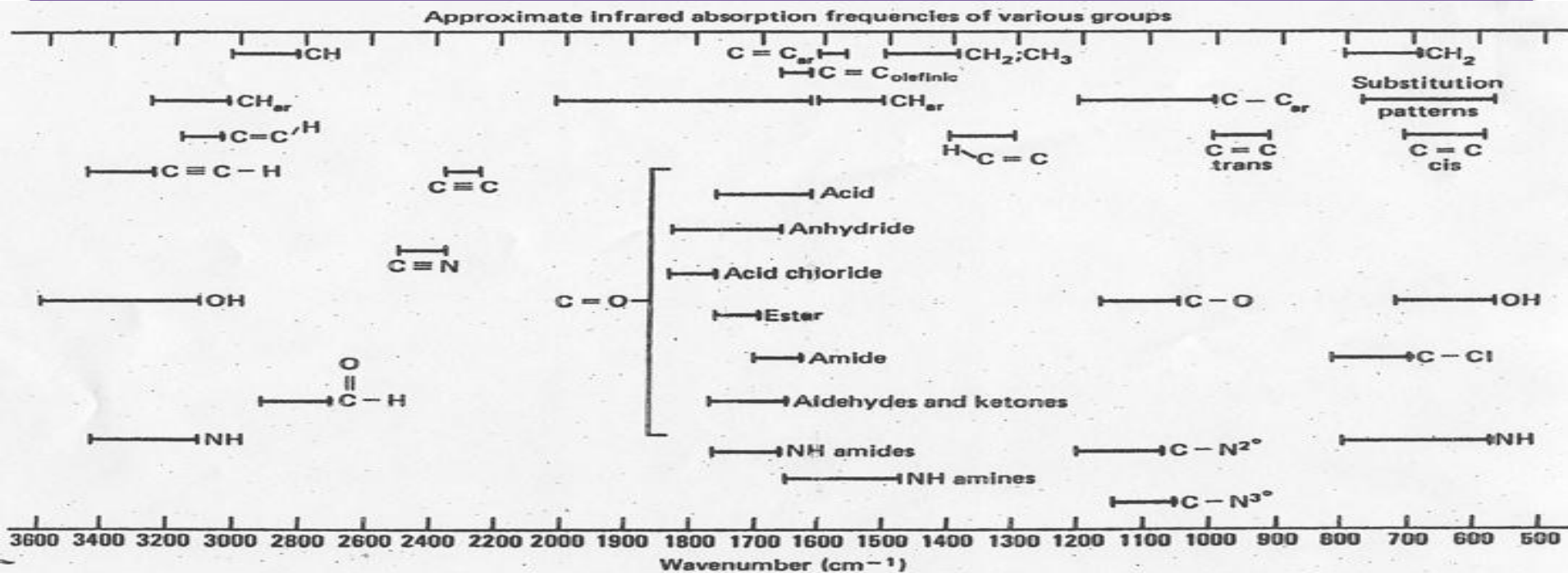
La région pour faibles valeurs de  $\sigma$  ( $<1300 \text{ cm}^{-1}$ ), qui est caractéristique du composé et des fonctions présentes est appelée "empreinte digitale". Dans cette zone, il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes.

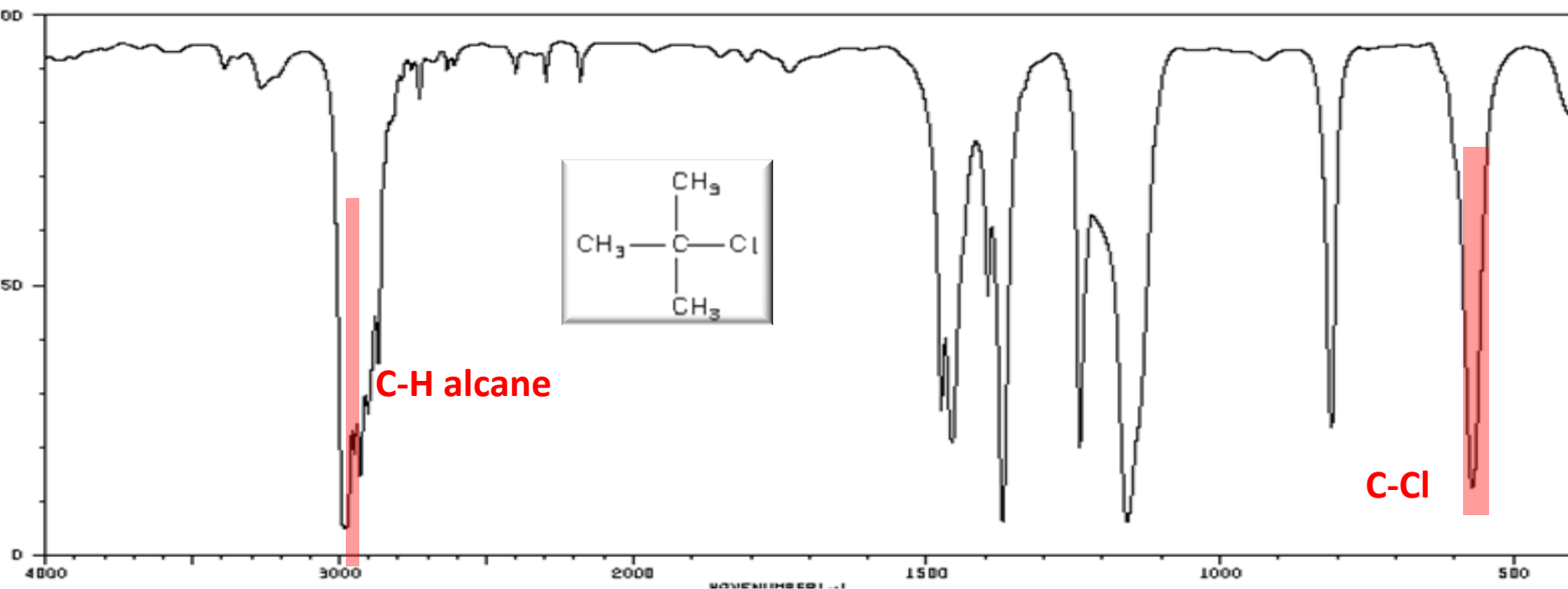
# La spectroscopie IR est très utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels d'une molécule.



Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les tables ne donnent pas la valeur de la longueur d'onde absorbée  $\lambda$  mais celle du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , notée  $\sigma$  avec  $\sigma = 1/\lambda$ .

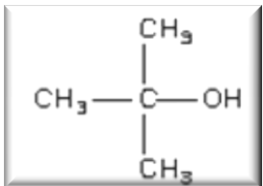




Liaison	Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (1)
-CH alcane	2810 – 3000 1365 - 1385	F F
=CH (alcène)	3000 – 3100	m
C – F	1000 - 1200	F
C – Cl	550- 800	m ou F (fine)
C – Br	500 - 600	F

Liaison	Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (1)
O – H (alcool libre)	3580 - 3670	F (fine)
O – H (alcool avec liaison H)	3200 - 3400	F (large)
O – H (acide carboxylique)	2500 - 3200	F (large)
C-O		
<u>alcool</u> primaire	1040-1060	F
alcool secondaire	~1100	F
alcool tertiaire	1150-1200	m

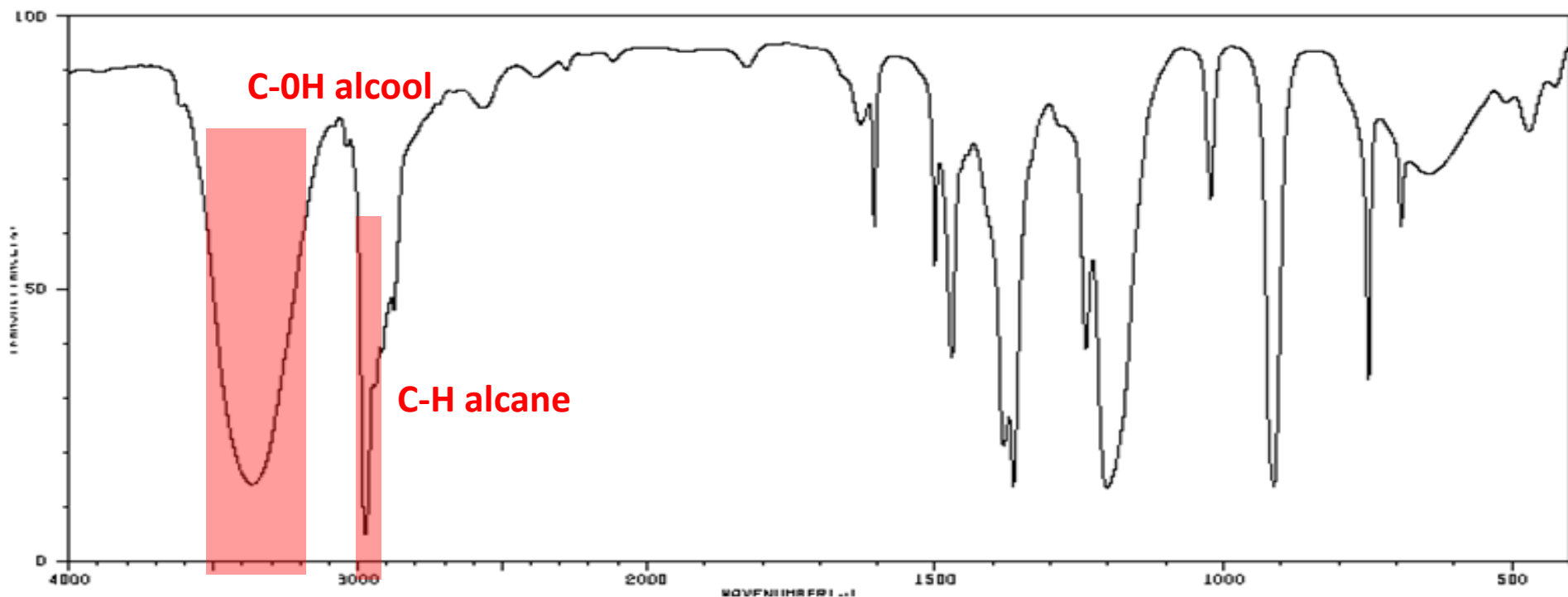
(1) **F** forte ; **m** moyenne ; **f** faible



Liaison	Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (1)
-CH alcane	2810 - 3000 1365 - 1385	F F
=CH (alcène)	3000 - 3100	m
C - F	1000 - 1200	F
C - Cl	550 - 800	m ou F
C - Br	500 - 600	(fine) F

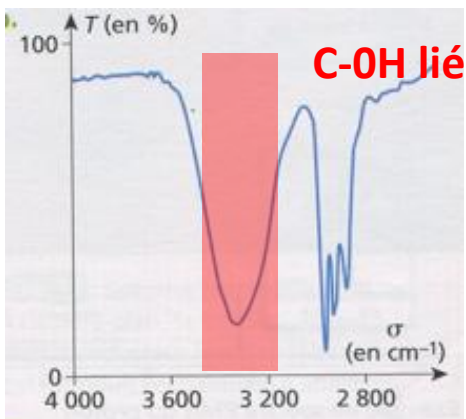
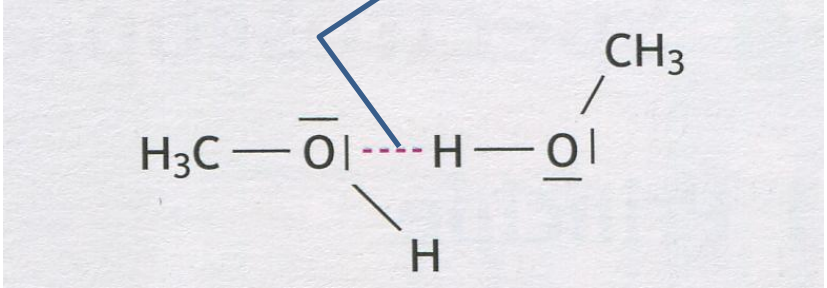
Liaison	Nbre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (1)
O - H (alcool libre)	3580 - 3670	F (fine)
O - H (alcool avec liaison H)	3200 - 3400	F (large)
O - H (acide carboxylique)	2500 - 3200	F (large)
C-O alcool primaire	1040-1060	F
alcool secondaire	~1100	F
alcool tertiaire	1150-1200	m

(1) **F** forte ; **m** moyenne ; **f** faible

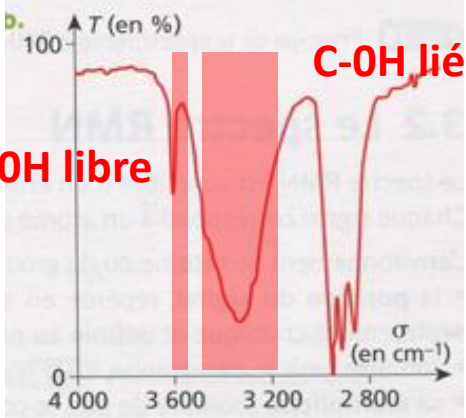


# Détecter des liaisons hydrogène

Interaction intermoléculaire entre un atome H lié à un O ou un N et un doublet non liant d'une molécule voisine

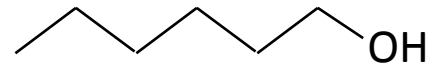


Liquide pur

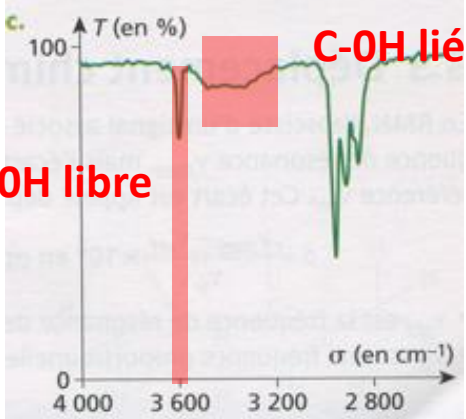


Solution diluée

Hexan-1-ol



Bande forte pour le liquide pur car nombreuses liaisons hydrogène



Solution très diluée

Bande caractéristique
OH libre : 3580-3670 $\text{cm}^{-1}$
OH lié : 3200-3400 $\text{cm}^{-1}$