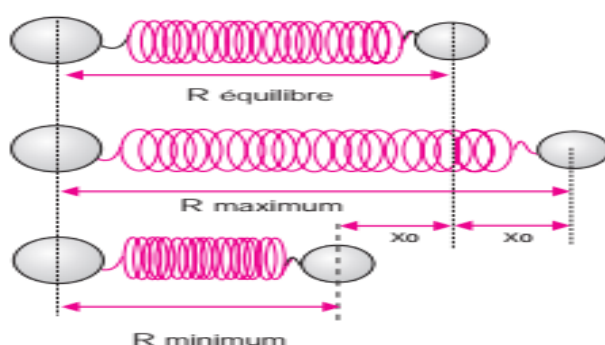


Les radiations infrarouge sont absorbées pour les longueurs d'onde situées entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  (nombre d'onde situés entre 4000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2,5 mm) et en moyen infrarouge (2,5–50 mm).

## 1-Principe

L'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Plus précisément, on sait que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. Une molécule diatomique représentée sous la forme d'un oscillateur harmonique



-Molécules diatomiques

\*La loi de Hooke donne le nombre d'onde ( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la vibration d'élongation en fonction de la constante de force  $k$ , des deux atomes A et B liés, selon la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}$$
 ;  $M_{AB}(\text{g})$  est la masse réduite de la molécule diatomique AB, donnée par la relation :

$$M_{AB} = \frac{m_A * m_B}{m_A + m_B}$$
 ;  $m$  (la masse),  $c$  la célérité de la lumière en ( $\text{cm.s}^{-1}$ ) et  $k$  la constante de force la liaison chimique AB (en  $\text{dyne.cm}^{-1}$ ).

\*Molécules polyatomiques

Les molécules polyatomiques présentent des mouvements de vibration d'élongation ou de contraction et des vibrations de déformations angulaires.

## 2-Modes de vibration

Deux atomes reliés par une liaison covalente peuvent effectuer une vibration d'élongation/contraction.

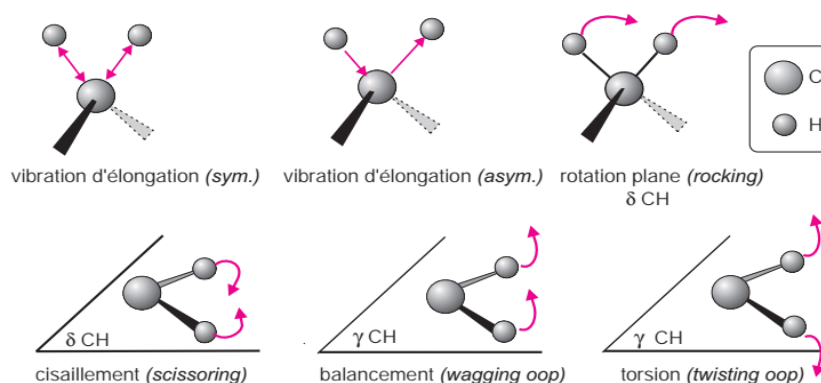
Quand il y a plus de deux atomes dans la molécule, les atomes peuvent vibrer ensemble selon une

variété d'élongation et de déformations. Par exemple, dans le cas de l'environnement tétraédrique de l'atome de carbone, on distingue deux types de vibration:

\***Vibration d'élongation** (ou *stretching*): vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison (variation de la distance interatomique).

\***Vibration de déformation** (ou *bending*) : variation de l'angle entre les liaisons.

Une liaison chimique est également influencée par son environnement au sein de la molécule. Une même liaison pourra présenter différents nombres d'onde d'absorption selon le groupement d'atomes dans lequel elle se trouve.



Vibrations moléculaires du  $\text{CH}_2$

### 3. Modification du nombre d'onde de vibration

a- Variation de la constantes de force  $k$  en fonction du nombre de liaisons impliquées : constantes de force  $k$  et position des bandes ( $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) observées en IR pour la liaison carbone-carbone C-C.

Liaison simple   C-C    $k = 5 \cdot 10^5 \text{ dyne.cm}^{-1}$     $\bar{\nu} = 2100\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$

Liaison double   C=C    $k = 10 \cdot 10^5 \text{ dyne.cm}^{-1}$     $\bar{\nu} = 1620\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$

Liaison triple    $\text{C}\equiv\text{C}$     $k = 15 \cdot 10^5 \text{ dyne.cm}^{-1}$     $\bar{\nu} = 1250 \text{ cm}^{-1}$

b- Influence de la masse réduite

-Substitution isotopique (isotope) d'un hydrogène H par un deutérium D :

$\bar{\nu} \text{ -O-H (libre)} = 3750 \text{ cm}^{-1}$     $\bar{\nu} \text{ -O-D (libre)} = 2500 \text{ cm}^{-1}$

-Dérivés halogénés

C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
$\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 1200 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 1000\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$

#### 4- Spectre Infra-rouge

Un spectre infrarouge représente l'évolution de la transmittance en fonction du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  (l'inverse de la longueur d'onde) ou en fonction de la longueur d'onde.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

##### - Grandes régions d'un spectre IR

Un spectre IR d'une molécule permet de déterminer ses liaisons chimiques, aussi d'identifier les groupes caractéristiques. Un spectre IR présente les différentes bandes d'absorption :

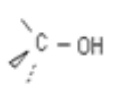
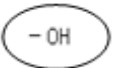
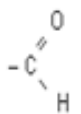
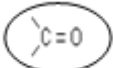
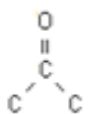
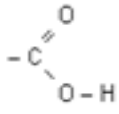

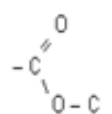
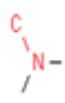
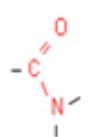
- La région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  ; contient les bandes d'allongement correspondants aux principaux groupements :

OH, C=O, NH<sub>2</sub>...

- La région 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  ; appelée « empreintes digitales » du composé, dans laquelle se situent de nombreuses vibrations de déformation, aussi les bandes d'allongement des liaisons C-O, les alcools, éther, ester...

- La région 1000 - 600  $\text{cm}^{-1}$  ; utilisée pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons C-H.

##### \*Les principales fonctions organiques

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique	Alcène	Ester	Amine	Amide
	  groupe hydroxyle	  groupe carbonyle						

## 4-Appareillage

\* La source de radiation : est un filament de Nernst, fabriqué à partir d'un alliage d'oxyde de zirconium Globalar, un petit bâton de carbure de silicium.

\* Système dispersif,

-Monochromateur, partage la radiation entre la référence et l'échantillon. Le rayonnement de la source est dédoublé par un jeu de miroirs. Pour chaque intervalle de longueur d'onde, défini par le monochromateur.

-Interferomètre, deux miroirs un mobile et un fixe. Permet de déterminer la position du miroir mobile et donner des amplitudes identiques. Le faisceau résultant traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur.

\* Détecteur, mesure l'énergie de la radiation IR. Le faisceau résultant traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur qui en mesure l'intensité globale.

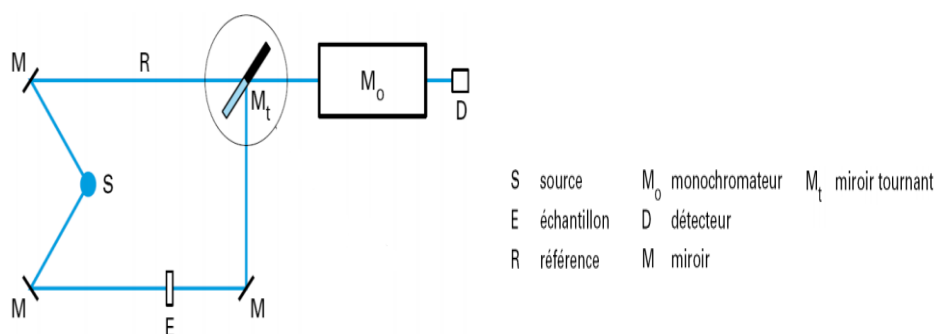
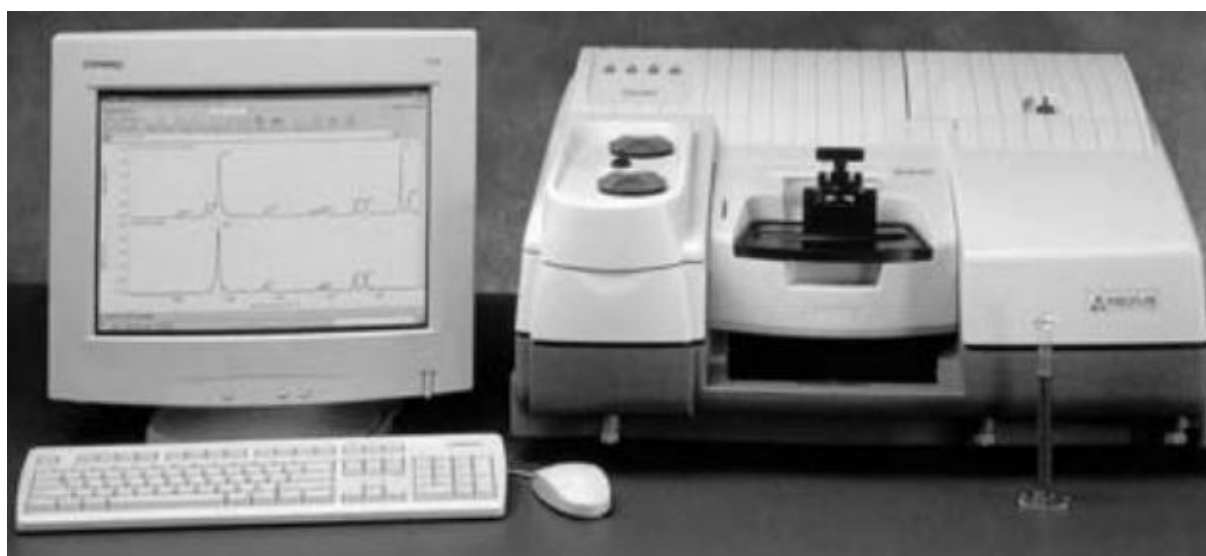


Schéma simplifié d'un spectrophotomètre à double faisceaux

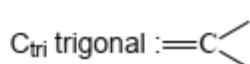
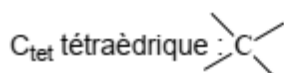


## Analyse des spectres IR

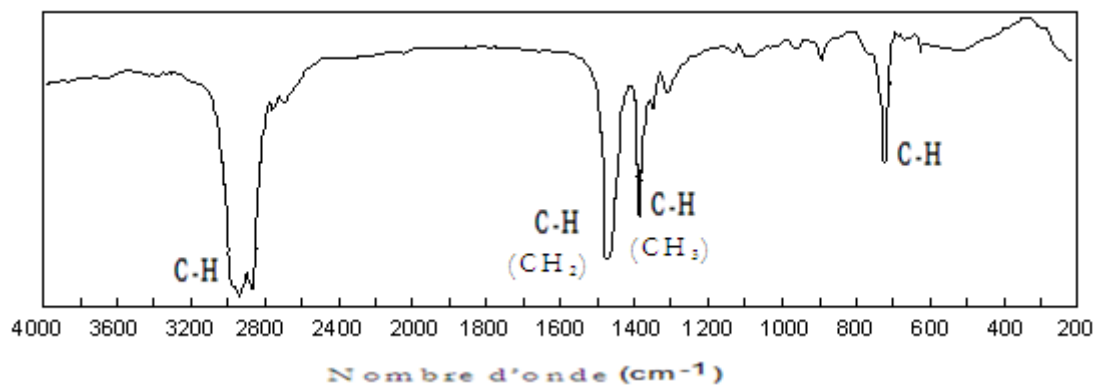
Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
imine			
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C <sub>al</sub> -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C <sub>ar</sub> -H	Valence	3030-3100	m
C <sub>ar</sub> -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C <sub>al</sub> -H	Valence	2850-2970	F
C <sub>ar</sub> -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm <sup>-1</sup> si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO <sub>2</sub> ) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C <sub>al</sub> -H	Déformation	1430-1470	F
C <sub>al</sub> -H (CH <sub>3</sub> )	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C <sub>al</sub> -O-C <sub>al</sub> (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C <sub>al</sub> -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C <sub>al</sub> -O-C <sub>ar</sub> (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C <sub>ar</sub> -O-C <sub>ar</sub> (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C <sub>ar</sub> -H de -HC=CH- (E)	Déformation	960-970	F
(Z)	Déformation	670-730	m
C <sub>ar</sub> -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C <sub>ar</sub> -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C <sub>al</sub> -Cl	Valence	600-800	F
C <sub>al</sub> -Br	Valence	500-750	F
C <sub>al</sub> -I	Valence	≈ 500	F

F: fort ; m: moyen ; ; f: faible

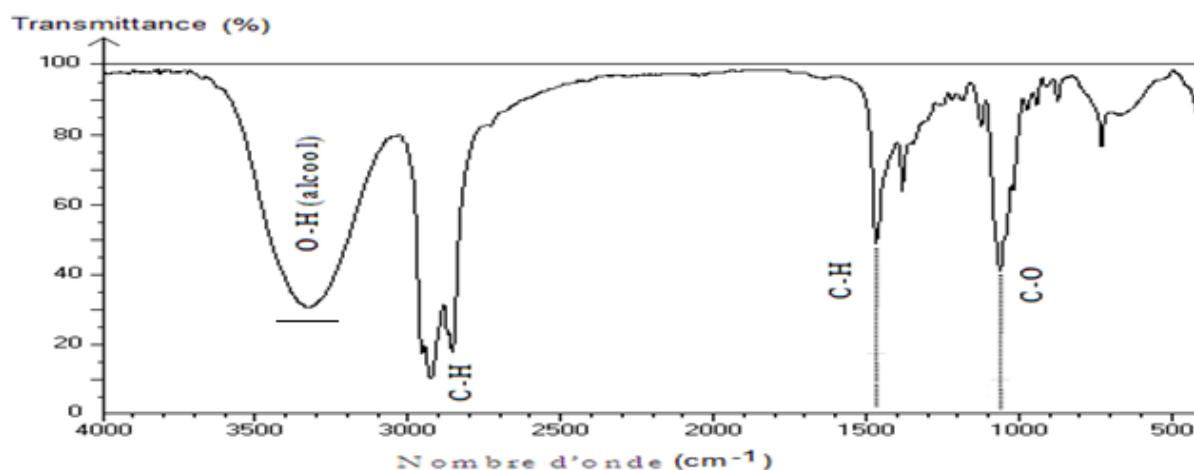


-Les alcanes (décane)

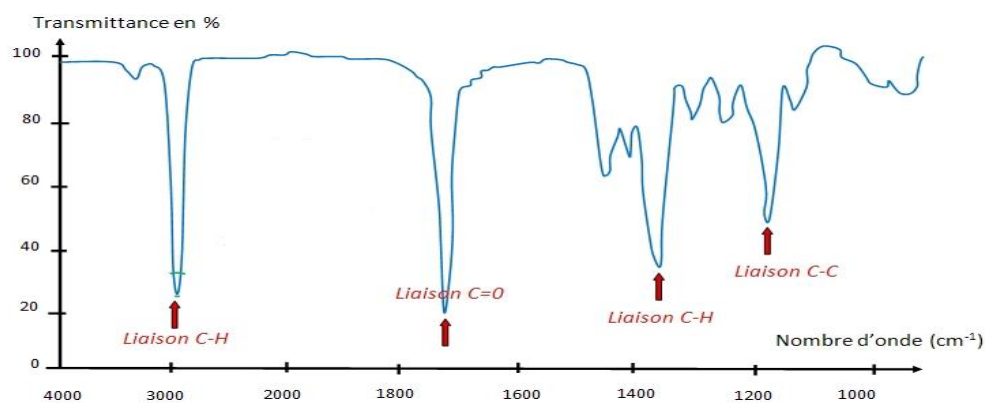


-Spectre IR de l'éthanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

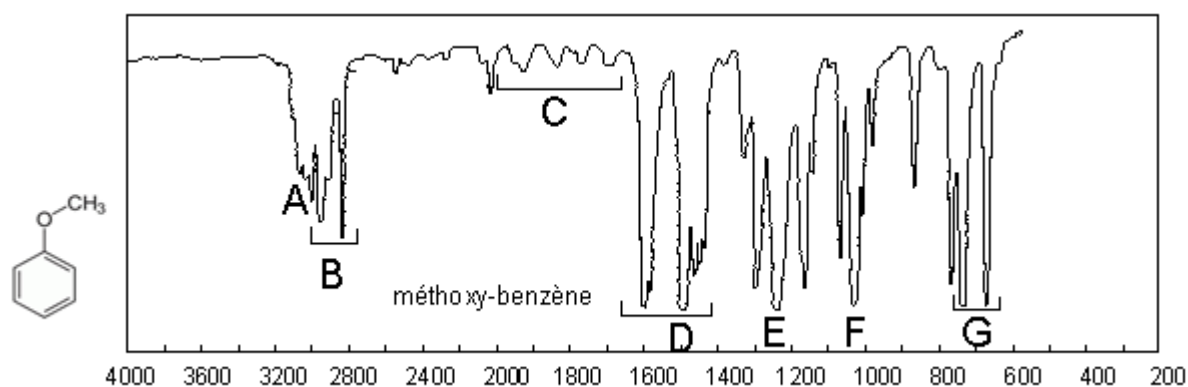
L'élongation de la liaison O-H d'un alcool donne une absorption intense et large au voisinage de 3340 cm<sup>-1</sup>



-Spectre IR de Cétone



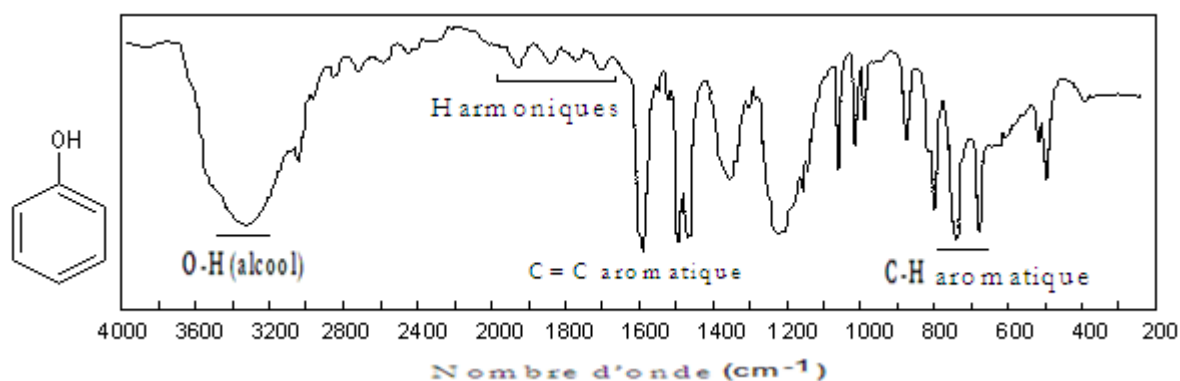
-Spectre IR de méthoxy-benzène



$\nu_{\text{C-H}}$  ( $3045 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta_{\text{O-H}}$  ( $1360 \text{ cm}^{-1}$ ), et  $\nu_{\text{C-O}}$  ( $1223 \text{ cm}^{-1}$ ), C Harmoniques

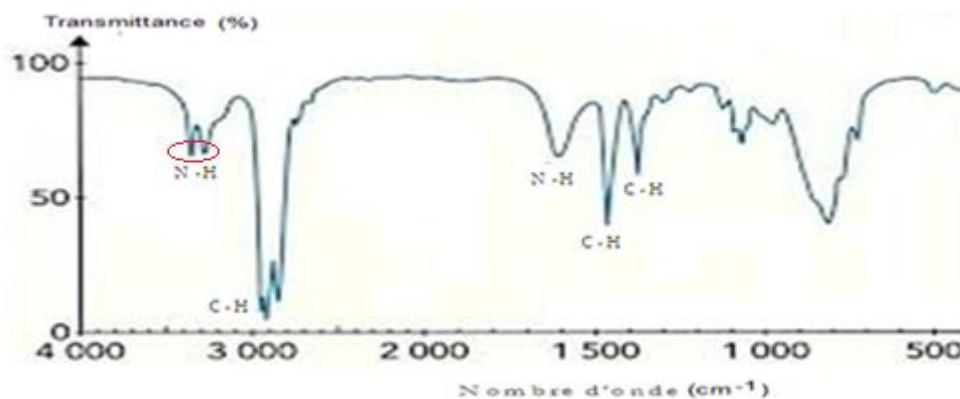
$\nu_{\text{C-C}}$  aromatique ( $1580 \text{ cm}^{-1}$ ), la monosubstitution :  $\gamma_{\text{C-H}}$  685 et  $745 \text{ cm}^{-1}$  (G et H).

-Spectre IR de Phénol



-Spectre IR de butanamine (n-BuNH<sub>2</sub>)

Pour les amines primaires -NH<sub>2</sub> deux bandes d'absorption, et une seule bande pour les amines secondaires =NH



### Références bibliographiques

ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché Dunod, Paris, 2004. Masson, Paris, 1992 la 1ère édition