

Série de TD n°06
(Spectroscopie infrarouge)

EXERCICE N°1 :

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890cm^{-1} dû à la vibration d'élongation de la liaison H-Cl.

- 1) Calculer la constante de rappel de la liaison H-Cl.
- 2) Calculer le nombre d'onde du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl. Conclure.

Remarque : le deutérium (D) est un isotope de l'hydrogène.

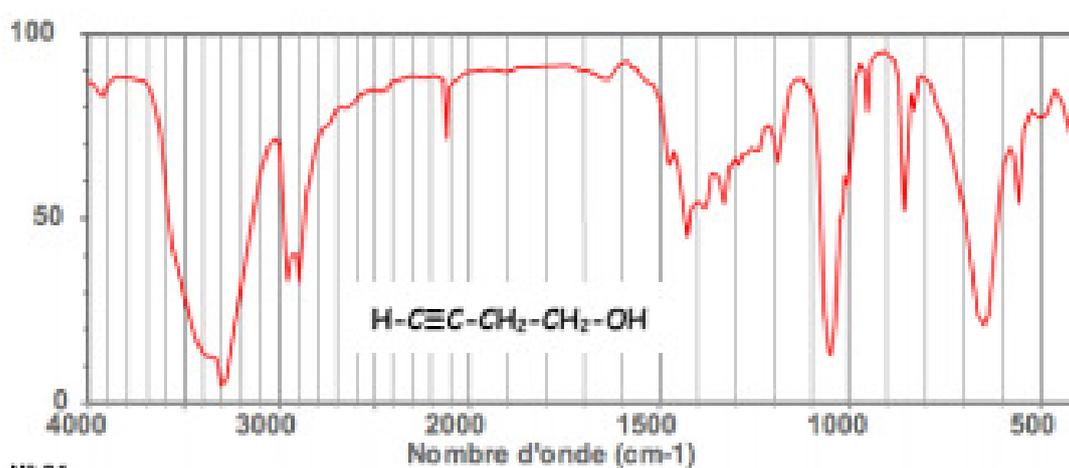
Données : $c = 3 \times 10^{10} \text{cm/sec}$ $\mathcal{N} = 6,022 \times 10^{23}$ $\text{PM}_{\text{Cl}} = 35,5 \text{gr/mole}$ $\text{PM}_{\text{H}} = 1 \text{gr/mole}$
 $\text{PM}_{\text{D}} = 2,014 \text{gr/mole}$.

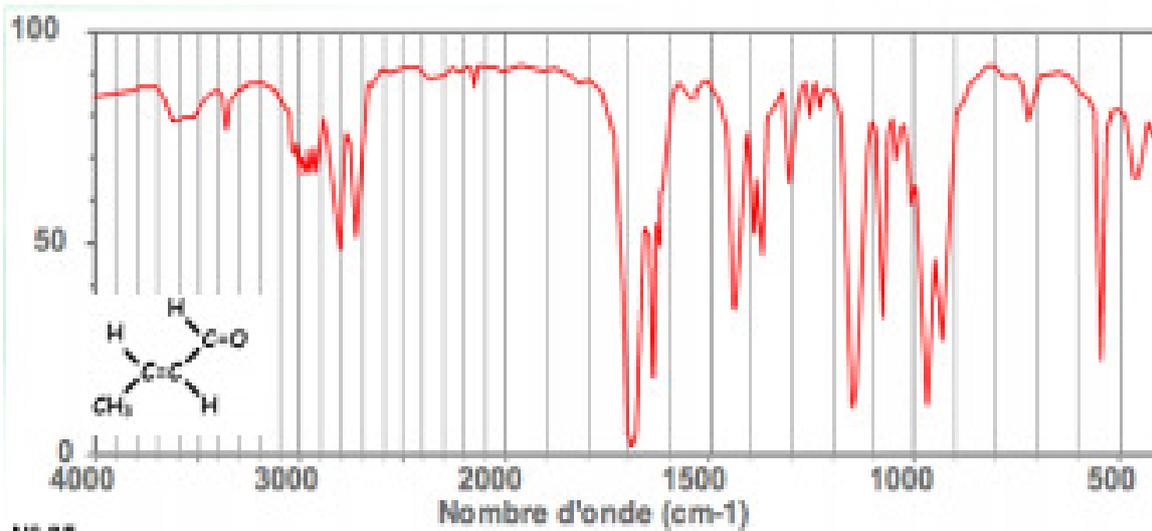
EXERCICE N°2 :

Calculer la valeur de la constante de force pour la vibration d'élongation de la liaison C=O produisant une absorption à 1715cm^{-1} . Même question pour la liaison simple C-O produisant une absorption à 1050cm^{-1} .

EXERCICE N°3 :

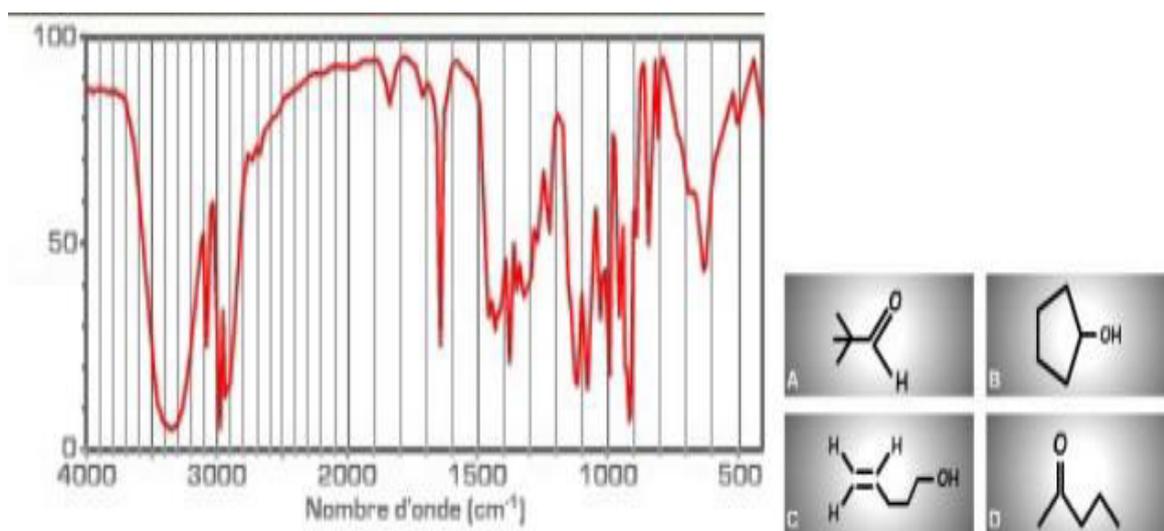
Retrouver les bandes caractéristiques relatives aux fonctions des deux composés ci-dessous, de même formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$.





EXERCICE N°4 :

A qui appartient ce spectre ? Justifier.



INTERPRETATION DES SPECTRES IR

Protocole à suivre pour déterminer la présence des groupes fonctionnels :

A/ Un groupe CARBONYLE (C=O) est-il présent?

Le groupe C=O génère une bande intense dans la région 1820 et 1660 cm^{-1} . Quel type???

ACIDE : un groupe OH est-il aussi présent?

Recherchez une bande large vers 3400 - 2400 cm^{-1} .

AMIDE : un groupe NH est-il aussi présent?

Recherchez une bande d'intensité moyenne vers 3500 cm^{-1} . Si présent, le pic est-il simple (NH) ou double (NH_2)?

ESTER : un lien C-O est-il présent?

Recherchez une bande intense vers 1300 - 1000 cm^{-1} .

ANHYDRIDE : y-a-t-il deux bandes carbonyles (vers 1810 et 1760 cm^{-1}), plutôt qu'une seule?

ALDÉHYDE : les deux bandes CH caractéristiques d'un aldéhyde sont-elles présentes vers 2850 et 2750 cm^{-1} ?

CÉTONES : vous avez une cétone si les cinq autres options ont été éliminées.

B/ Si C=O est absent, recherchez la présence des fonctions suivantes :

ALCOOL : recherchez la large bande OH vers 3600 - 3300 cm^{-1} .

PHÉNOL : pour les phénols, confirmez aussi la présence d'un cycle Aromatique.

C/ Des DOUBLES LIAISONS ou des CYCLES AROMATIQUES sont-ils présents?

Les liens C=C génèrent une bande faible vers 1650 cm^{-1} .

Des bandes, moyennes à fortes, dans la région de 1650 à 1450 cm^{-1} indiquent souvent la présence d'un cycle aromatique.

La présence de bandes CH à la gauche de 3000 cm^{-1} (=C-H) confirme la présence d'une ou plusieurs insaturations.

D/ Des TRIPLES LIAISONS sont-elles présentes?

Les **NITRILES** ont une bande fine d'intensité moyenne ($\text{C}\equiv\text{N}$) vers 2250 cm^{-1} .

Les **ALCYNES** ont une bande fine de faible intensité ($\text{C}\equiv\text{C}$) vers 2150 cm^{-1} .

Recherchez aussi la présence de la bande $\equiv\text{C-H}$ vers 3300 cm^{-1} afin de déterminer si l'alcyne est terminal ou pas.

E/ Le groupe NITRO est-il présent?

Recherchez la présence de deux bandes NO_2 intenses vers 1600-1500 cm^{-1} et 1390-1300 cm^{-1} .

F/ Si votre analyse n'a révélé la présence d'aucun de ces groupes fonctionnels, vous avez probablement un **ALCANE**. Vous devriez avoir un spectre assez simple avec des bandes CH à la droite de 3000 cm^{-1} .

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformations

Groupement	Liaison	Nb d'onde (cm⁻¹)	Vibration	Bande
Alcools primaires	O-H libre	3580 – 3670	Elongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H lié	3200 – 3400	Elongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	Elongation	intense et très large
Amines primaires	N-H ₂	3500 3410	Elonga. asymétrique Elonga. symétrique	faible faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	Elongation	faible
Aromatiques	C-H	3080-3030	Elongation	moyenne
-CH ₃ (alcanes)	C-H	2960 2870	élongation asymétrique élongation symétrique	forte moyenne
-C-H	C-H	2890	Elongation	faible
Aldéhydes	C-H	2900-2750	Elongation	faible moyenne
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	Elongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	Elongation	forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	Elongation	forte
Acides	C=O	1710-1680	Elongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1700-1740	Elongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	Elongation	forte
Aromatiques	C=C	1600 et 1450	Elongation	variable
Ether	C-O-C	1150-1070	Elongation	
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large

TB 06

Roche

Exo 1.

H.O. $\bar{D} = 2890 \text{ cm}^3$

$c = 3 \times 10^8 \text{ m/sec}$
 $= 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$

1/ Calcul de la constante de rappel (P)

$\bar{D} = \frac{1}{2\pi c} \int \frac{F}{\mu}$ Loi de Hooke

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{masse réduite}$

$(2\pi c \bar{D})^2 = \frac{P}{\mu} \Rightarrow P = \mu (2\pi c \bar{D})^2$

Remarque sur le calcul de la masse réduite :

m_1 et m_2 correspondent à la masse d'un atome

PT : masse d'une mole d'un mole contient 6,022 x 10²³ atomes.
 μ : do d'Avogadro

$\mu = \frac{PT \text{ (gr)}}{PT} \times \frac{1 \text{ mole}}{6,022 \times 10^{23} \text{ atomes}} \quad (40 \text{ KD})$

On remplace m_1 et m_2 par cette formule de la relation de la masse réduite (μ):

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{PT_1 \cdot PT_2}{PT_1 + PT_2} \cdot \frac{1}{\mu}$

donc : $\mu_{\text{OCl}} = 1,615 \times 10^{-24} \text{ gr}$

On obtient $P = 4,79 \times 10^5 \text{ [gr/sec}^2 \text{ ou } 10^{-3} \text{ N/m]}$

$\Rightarrow P = 479 \text{ N/m}$

Remarque concernant l'unité N/m = Newton / m :

$1 \text{ N} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}}{\text{sec}^2} = \frac{1000 \text{ gr} \cdot \text{m}}{\text{sec}^2} = 1000 \text{ m} \cdot \left(\frac{\text{gr}}{\text{sec}^2}\right) \Rightarrow \frac{\text{gr}}{\text{sec}^2} = 10^{-3} \text{ N/m}$

3/ Calcul de la constante de la liaison D-Cl.

[Isotope : a nb de protons mais un nb de neutrons diff]

$$\bar{D}_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{R_1}{\mu_1}} \quad \text{so pour Cl-H} \quad \bar{D}_2 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{R_2}{\mu_2}} \quad \text{so D-Cl}$$

$$\frac{\bar{D}_1}{\bar{D}_2} = \frac{\sqrt{R_1}}{\sqrt{\mu_1}} \cdot \frac{\sqrt{\mu_2}}{\sqrt{R_2}} \quad \text{avec } R_1, R_2 \quad \mu_1, \mu_2 \text{ so D-Cl}$$

Calcul de μ_2 : $\mu_2 = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{1}{N^2} = 3,165 \cdot 10^{-24} \text{ gr}$

$$\bar{D}_2 = \bar{D}_1 \cdot \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} = 564,42 \text{ cm}^{-1} \quad \text{so donc la liaison D-Cl}$$

Exercice 2:

1) Calcul de la constante de rappel pour C=O.

$$\bar{D} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{R_0}{\mu}} \Rightarrow \bar{D} = \frac{\sqrt{R_0}}{2\pi c \sqrt{\mu}} \Rightarrow R_0 = \mu (2\pi c \bar{D})^2$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \cdot \frac{1}{N^2} = 1,139 \cdot 10^{-23} \text{ gr}$$

$$R_0 = 119 \cdot 10^5 \text{ gr/sec}^2 = 1190 \text{ N/m}$$

2) Calcul de la constante de rappel pour la liaison C-O (μ la même)

$$R_0 = \mu (2\pi c \bar{D})^2 = 446 \cdot 10^5 \text{ gr/sec}^2 = 446 \text{ N/m}$$

Exo 3:

① Bandes caractéristiques du $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

• OH : vibration d'élongation bande large entre 3200 à 3600cm^{-1}

• liaison $\text{C}\equiv\text{C}$: bande faible aux environs de 2150cm^{-1}

• liaison $\text{C}-\text{H}$: " " à 2890cm^{-1} , bande faible pour $\text{C}-\text{H}$ (CH_2)

② Bandes caractéristiques du $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$

• fonction cétone : $\text{C}=\text{O}$ (groupe carbonyle) : bande intense $1660-1820\text{cm}^{-1}$

• $\text{C}-\text{H}$: 2 bandes à 2750cm^{-1} + 2850cm^{-1}

• liaison $\text{C}=\text{C}$: bande faible vers 1650cm^{-1}

• liaison CH de CH_3 : 2890cm^{-1} mélange symétrique + 2960cm^{-1} d'élongation asymétrique

• // CH : faible d'élongation à 2890cm^{-1}

PEGASYS

Exo 4:

• (+) a d'une bande large entre 3400 et 3600 cm^{-1} \Rightarrow f^o alcool.

=> soit le composé **S** ou **C**.

• Rechercher une bande faible vers 1650 cm^{-1} pour la liaison $\text{C}=\text{C}$:
=> présente donc c'est le composé **C**.

