

# Spectroscopie IR et RMN

## Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Un chimiste vient de synthétiser un liquide incolore : est-ce de l'éthanol, de la propanone ou autre chose ? Sans le goûter ni le brûler, il interroge la molécule avec des ondes. La **spectroscopie IR et RMN** livre deux messages complémentaires : l'infrarouge révèle les groupes caractéristiques, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton révèle l'environnement des atomes d'hydrogène.

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

## La spectroscopie IR et RMN : la carte d'identité d'une molécule

Un **spectre** est un graphique qui montre comment une molécule interagit avec un rayonnement. En spectroscopie infrarouge (IR), ce sont les **liaisons** qui absorbent et vibrent ; en RMN, ce sont les **noyaux d'hydrogène** qui entrent en résonance. Les deux techniques ne détruisent pas l'échantillon et se combinent pour déduire la formule semi-développée d'une espèce chimique inconnue.

## Spectre infrarouge : nombre d'onde et transmittance

Les atomes d'une molécule vibrent les uns par rapport aux autres : chaque liaison s'allonge et se raccourcit à une fréquence qui lui est propre. Lorsqu'un rayonnement infrarouge de même fréquence la traverse, la liaison l'**absorbe**. Les radiations utilisées ont des longueurs d'onde de 2,5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ . On les caractérise par leur **nombre d'onde**  $\sigma$ , qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ .

### FORMULE À RETENIR

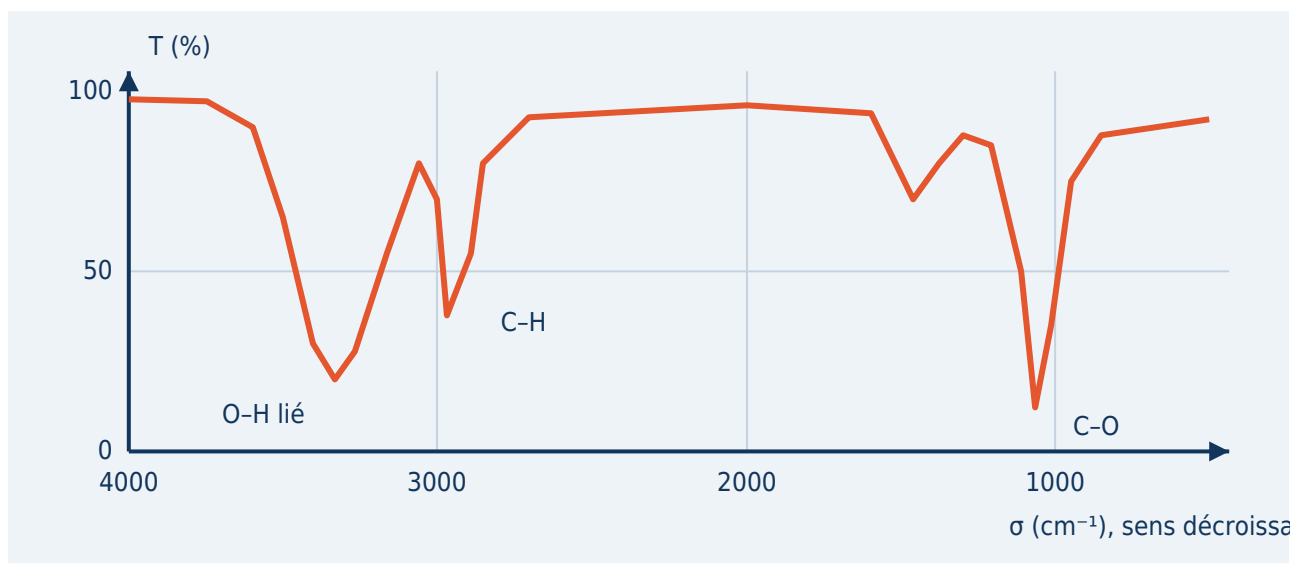
$$\sigma = 1 \div \lambda$$

$\sigma$  en  $\text{cm}^{-1}$  ;  $\lambda$  en cm. Le domaine usuel va de 4 000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$ ) à 400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda = 25 \mu\text{m}$ ).

### APPLICATION NUMÉRIQUE

Une radiation a pour longueur d'onde  $\lambda = 5,80 \mu\text{m} = 5,80 \times 10^{-4} \text{ cm}$ . Son nombre d'onde vaut  $\sigma = 1 \div (5,80 \times 10^{-4}) = 1,72 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

On mesure la **transmittance**  $T = I \div I_0$ , rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente, souvent donnée en pourcentage. Une **bande d'absorption** apparaît donc comme un creux vers le bas du spectre ; l'**absorbance**  $A = -\log T$  augmente quand la transmittance diminue ( $T = 10\%$  correspond à  $A = 1,0$ ). Par convention, l'axe des nombres d'onde est orienté de la droite vers la gauche.

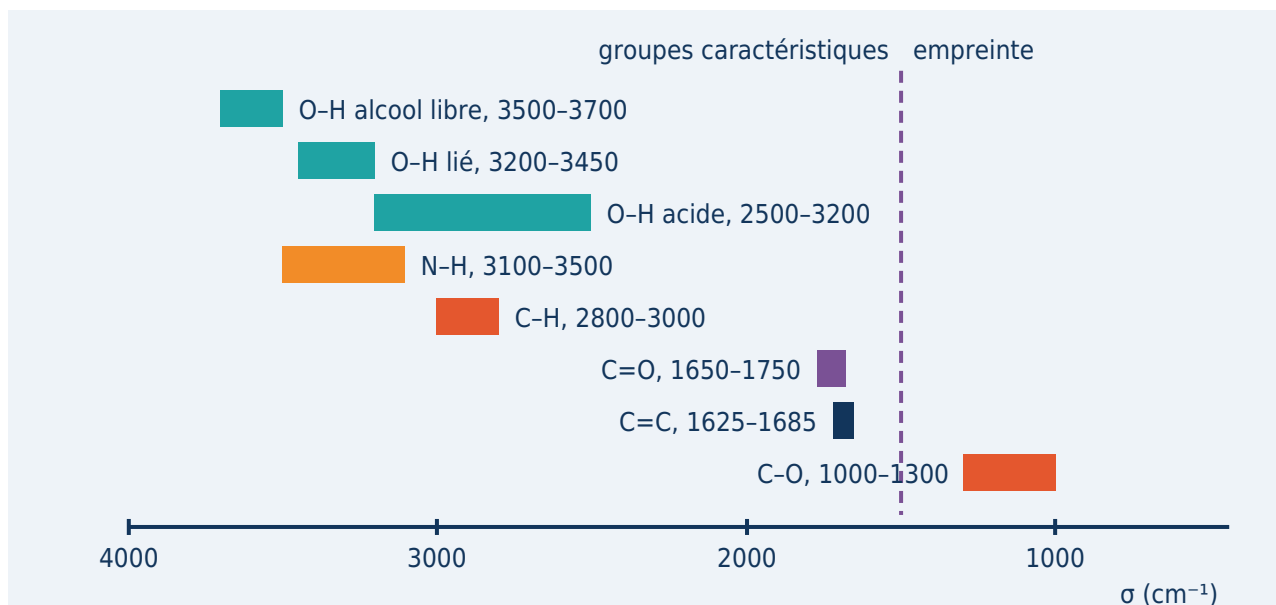


Spectre IR du propan-1-ol : une bande forte et large de O-H, des bandes C-H et une bande C-O. La transmittance T est en ordonnée.

## Les bandes d'absorption caractéristiques

Chaque type de liaison absorbe dans un domaine précis de nombres d'onde. L'**allure** de la bande compte autant que sa position : fine ou large, forte ou moyenne.

| Liaison                  | Nombre d'onde $\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Allure de la bande          |
|--------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|
| O-H alcool libre         | 3 500 à 3 700                               | forte, fine                 |
| O-H alcool lié           | 3 200 à 3 450                               | forte, large                |
| O-H acide carboxylique   | 2 500 à 3 200                               | forte à moyenne, très large |
| N-H                      | 3 100 à 3 500                               | moyenne                     |
| C-H (carbone tétragonal) | 2 800 à 3 000                               | forte                       |
| C=O aldéhyde, cétone     | 1 650 à 1 730                               | forte, fine                 |
| C=O ester                | 1 730 à 1 750                               | forte, fine                 |
| C=O acide carboxylique   | 1 680 à 1 710                               | forte, fine                 |
| C=C                      | 1 625 à 1 685                               | moyenne                     |
| C-O                      | 1 000 à 1 300                               | forte                       |



Au-dessus de  $1\,500\text{ cm}^{-1}$ , les bandes identifient les liaisons ; en dessous, la zone d'empreinte est propre à chaque molécule.

### MÉTHODE

Pour exploiter un spectre IR : (1) repérer les bandes fortes au-dessus de  $1\,500\text{ cm}^{-1}$  et relever leur nombre d'onde ; (2) décrire leur allure ; (3) les associer à une liaison grâce au tableau ; (4) noter aussi les **absences** de bande (pas de bande large vers  $3\,300$  : pas de groupe hydroxyle) ; (5) la zone d'empreinte, en dessous de  $1\,500\text{ cm}^{-1}$ , sert à comparer deux spectres, pas à identifier une liaison isolée.

## La RMN du proton : le déplacement chimique

Le noyau d'un atome d'hydrogène se comporte comme un petit aimant. Plongé dans un champ magnétique intense et excité par une onde radio, il absorbe l'onde pour une fréquence de **résonance** qui dépend de son environnement électronique, donc des atomes voisins. On repère cette fréquence par rapport à une référence, le **tétraméthylsilane** (TMS), dont les protons définissent  $\delta = 0$ .

### FORMULE À RETENIR

$$\delta = (\nu - \nu_{\text{TMS}}) \div \nu_0 \times 10^6$$

$\delta$  en ppm (sans dimension) ;  $\nu$  et  $\nu_{\text{TMS}}$  en Hz ;  $\nu_0$  : fréquence de travail du spectromètre en Hz.

### APPLICATION NUMÉRIQUE

Sur un spectromètre de 400 MHz, un signal est décalé de 1 000 Hz par rapport au TMS :  $\delta = 1\,000 \div (400 \times 10^6) \times 10^6 = \mathbf{2,5\text{ ppm}}$ . Sur un appareil de 60 MHz, le même signal serait décalé de 150 Hz, mais il garderait la même valeur de  $\delta$ .

Des protons **équivalents** (même environnement, souvent par symétrie) donnent un **seul signal**. Le nombre de signaux est donc égal au nombre de groupes de protons équivalents : la propanone  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  n'a qu'un signal, l'éthanoate d'éthyle en a trois.

| Type de proton             | $\delta$ (ppm) |
|----------------------------|----------------|
| H d'un groupe alkyle (C-H) | 0,8 à 1,8      |
| H-C-C=O                    | 2,0 à 2,7      |
| H-C-O                      | 3,3 à 4,5      |
| H d'alcène                 | 4,5 à 6        |
| H aromatique               | 6,5 à 8        |
| H d'aldéhyde               | 9,5 à 10       |
| H d'acide carboxylique     | 10 à 12        |

## Intégration et multiplicité

L'**aire** d'un signal est proportionnelle au nombre de protons équivalents qui le produisent. Elle se lit sur la courbe d'intégration, en marches d'escalier : la hauteur de chaque marche est proportionnelle au nombre de protons.

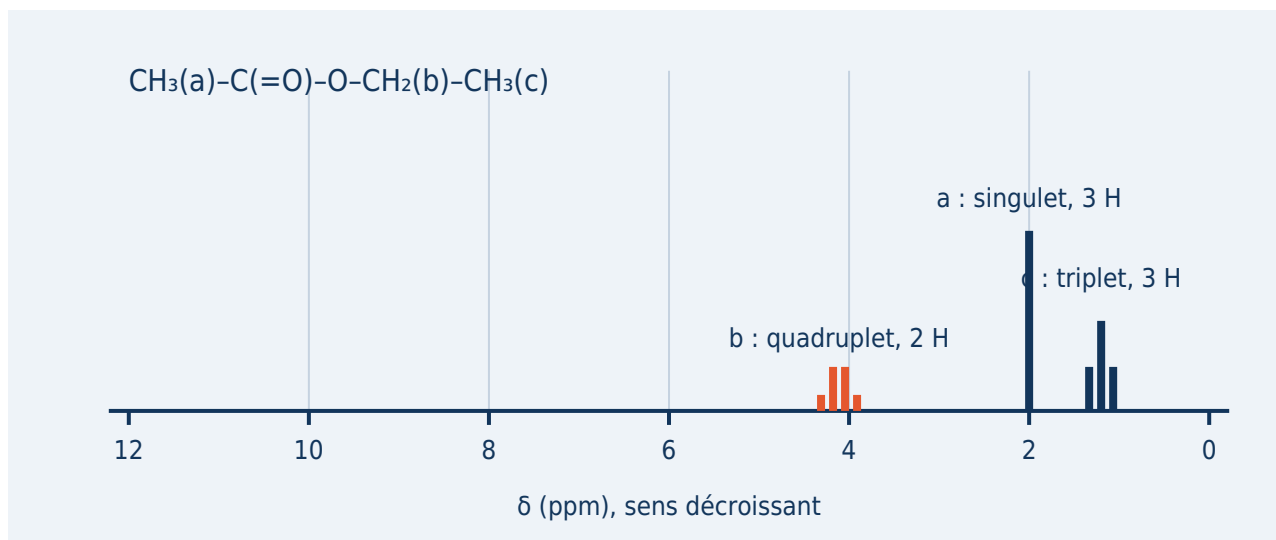
### EXEMPLE

Trois marches mesurent 12 mm, 8 mm et 12 mm : le total est 32 mm. Si la molécule contient 8 protons, chaque proton correspond à  $32 \div 8 = 4$  mm. Les signaux représentent donc  $12 \div 4 = \mathbf{3\ H}$ ,  $8 \div 4 = \mathbf{2\ H}$  et  $\mathbf{3\ H}$ .

### RÈGLE DES (N + 1)

Si un groupe de protons équivalents possède **n protons voisins** portés par des atomes de carbone adjacents, son signal est un multiplet à **n + 1 pics**. n = 0 : singulet ; n = 1 : doublet (1:1) ; n = 2 : triplet (1:2:1) ; n = 3 : quadruplet (1:3:3:1).

Des protons équivalents ne se « voient » pas entre eux. Le proton d'un groupe O-H, qui s'échange rapidement, apparaît le plus souvent comme un **singulet**.



Spectre RMN de l'éthanoate d'éthyle : trois groupes de protons, donc trois signaux, de multiplicités 1, 4 et 3 pics.

## Exemple complet : identifier un composé de formule $C_4H_8O_2$

Un liquide a pour formule brute  $C_4H_8O_2$ . Son spectre IR présente une bande forte et fine à  $1740\text{ cm}^{-1}$ , aucune bande large entre  $2500$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , mais des bandes C-H vers  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Son spectre RMN comporte trois signaux : un singulet à  $2,0\text{ ppm}$  (3 H), un quadruplet à  $4,1\text{ ppm}$  (2 H) et un triplet à  $1,2\text{ ppm}$  (3 H).

- **IR** : la bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspond à un C=O d'ester ; l'absence de bande large exclut un alcool et un acide carboxylique.
- **RMN** : un triplet de 3 H et un quadruplet de 2 H forment un groupe  $-CH_2-CH_3$  ; le quadruplet à  $4,1\text{ ppm}$  indique un  $CH_2$  lié à un atome d'oxygène ; le singulet de 3 H à  $2,0\text{ ppm}$  est un  $CH_3$  voisin de C=O sans proton voisin.
- **Bilan** :  $3 + 2 + 3 = 8$  protons, comme dans la formule brute. Le composé est l'**éthanoate d'éthyle**  $CH_3-CO-O-CH_2-CH_3$ .

### ERREUR FRÉQUENTE

Confondre le **nombre de pics** d'un multiplet ( $n + 1$ ) avec le **nombre de protons** du groupe (donné par l'intégration). Autre piège : un quadruplet n'est pas « 4 protons » mais un groupe à 3 voisins. Enfin, une bande IR large vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  n'a rien à voir avec une liaison C-H, qui absorbe sous  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

## L'essentiel à retenir

- Le nombre d'onde  $\sigma = 1/\lambda$  s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$  ; une bande d'absorption est un creux de transmittance.
- Au-dessus de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , la position et l'allure des bandes identifient les liaisons (O-H, C=O, C-H...).
- En RMN du proton,  $\delta = (\nu - \nu_{TMS})/\nu_0 \times 10^6$  ; le TMS est la référence  $\delta = 0$ .
- Des protons équivalents donnent un seul signal ; l'intégration donne leur nombre

relatif.

- La multiplicité obéit à la règle des  $(n + 1)$  avec  $n$  protons voisins.
- IR et RMN se complètent pour trouver la formule semi-développée d'une espèce chimique.