

SPECTROSCOPIE IR

<http://ligodin.free.fr>
ligodin@free.fr

■ La spectroscopie IR est un outil puissant pour identifier les composés organiques et inorganiques purs, car, à l'exception de quelques molécules homonucléaires tels que O_2 , N_2 et Cl_2 , toutes les espèces moléculaires absorbent dans l'IR.

■ De plus, à l'exception des molécules chirales à l'état cristallin, chaque espèce moléculaire a un spectre d'absorption IR unique.

■ Dès lors, la concordance exacte entre le spectre d'un composé de structure connue et d'un analyte permet d'identifier ce dernier sans aucun doute possible.

- Pour l'analyse quantitative, la spectroscopie IR est moins satisfaisante que la spectroscopie UV/Visible, car l'é étroitesse des pics qui caractérisent l'absorption IR conduit à des écarts à la loi de Beer.
- De plus, les mesures d'absorbance IR sont beaucoup moins précises. Lorsqu'on peut se contenter d'une précision limitée, la nature particulière du spectre IR permet une analyse quantitative avec un degré de sélectivité qui peut compenser ces déficiences.

◆ I - Les spectres d'absorption IR

- L'énergie du rayonnement IR est insuffisante pour exciter des transitions électroniques, mais induit des transitions vibrationnelles. Un spectre IR est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration.

■ Les divers niveaux rotationnels peuvent également donner naissance à une série de pics pour chaque état vibrationnels; cependant, dans les échantillons liquides ou solides, la rotation est quasi-impossible. Dès lors, le spectre IR d'un liquide n'est constitué que d'une série de pics vibrationnels.

⇒ On a coutume de représenter, en spectroscopie IR, non pas l'intensité absorbée, mais l'intensité transmise, comptée de 0 à 100 % par rapport à l'intensité du faisceau incident, c.a.d la transmittance T .

■ Un spectre IR fait apparaître :

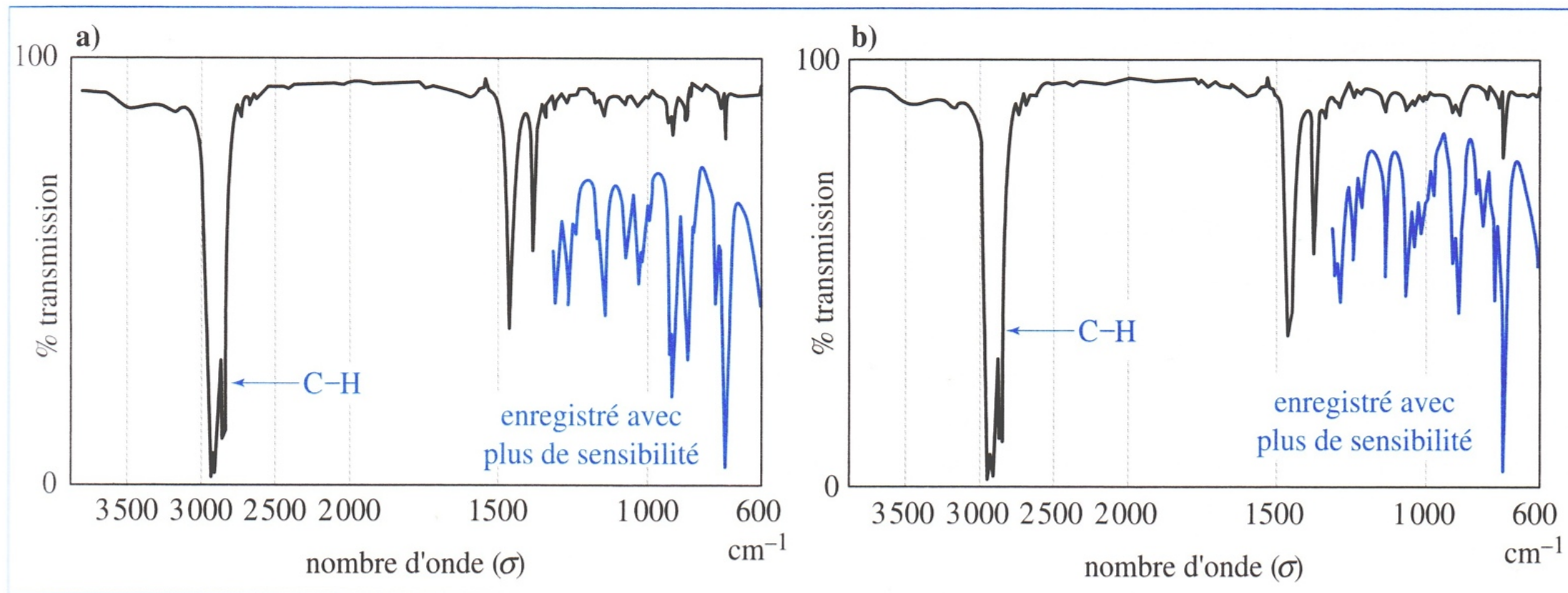
- en ordonnée : la transmittance T en %

- en abscisse : le nombre d'onde σ ou λ^{-1} en cm^{-1}

■ 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.

■ Dans le MIR, le spectre IR typique s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} .

✚ Observons les spectres du pentane et de l'hexane :



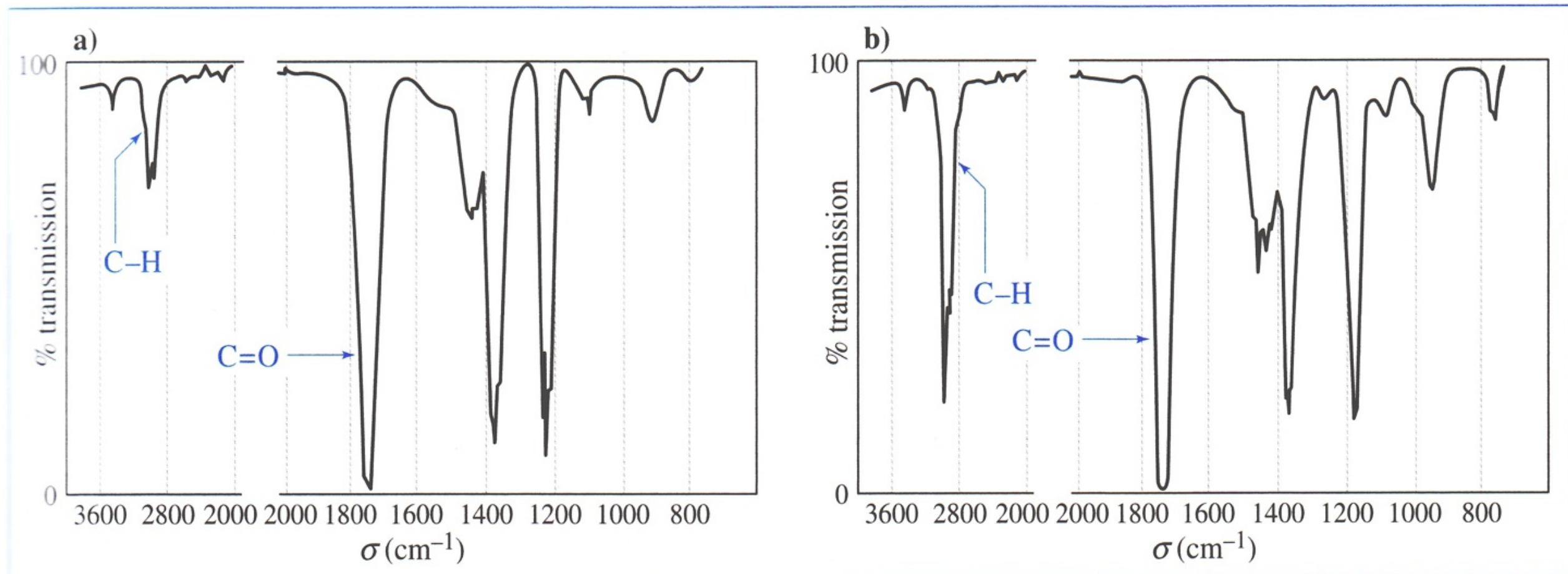
Doc. La région s'étendant de 600 à 1300 cm⁻¹ est également présentée sous forme d'un enregistrement avec une sensibilité plus grande. **a)** Spectre I.R. du pentane : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$. **b)** Spectre I.R. de l'hexane : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$.

1/ Pour les deux spectres, que pouvez-vous dire des bandes C-H se trouvant vers 2900 cm^{-1} ?

2/ Que pouvez-vous dire pour des valeurs de nombre d'onde $\sigma < 1500\text{ cm}^{-1}$?

La bande correspondant à $\sigma \approx 2900\text{ cm}^{-1}$ caractérise les liaisons CH.

✚ Observons les spectres de la propanone et de la butanone :



Doc. a) Spectre I.R. (en phase vapeur) de la propanone : $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-CH}_3$.

b) Spectre I.R. (en phase vapeur) de la butanone : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{-CH}_3$.

1/ Pour les deux spectres, indiquer les bandes caractéristiques de ces deux cétones :

2/ Que retrouve-t-on en dessous de 1500 cm^{-1} ?

⇒ Nous pouvons généraliser les observations :

Lors de l'étude d'un spectre IR, il faut toujours distinguer deux domaines :

♦ La région qui correspond aux plus grandes valeurs de σ ($\sigma > 1300$ à 1500 cm^{-1}) où apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons, par exemple C=O, C=C, C-H, O-H, N-H, ...

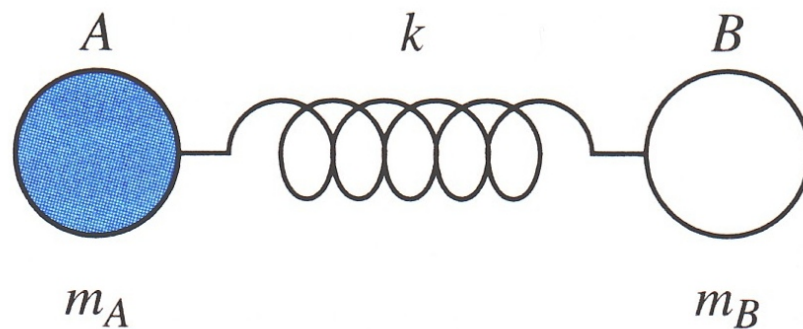
♦ La région pour laquelle $\sigma < 1300$ à 1500 cm^{-1} , qui est parfaitement caractéristique du composé, et non seulement des fonctions présentes : c'est ce que l'on appelle l'empreinte digitale.

◆ II - Interprétation

◆ 1) Vibration des molécules diatomiques

◆ 1.1 Modèle classique

■ On se réfère au modèle classique de l'oscillateur harmonique : on assimile les 2 atomes A et B unis par une liaison covalente à 2 masses m_A et m_B qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur ou constante de force de liaison k .



Doc. *Modèle classique de l'oscillateur harmonique : les deux masses m_A et m_B sont reliées par un ressort de constante de raideur k .*

▀ Les masses oscillent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence ν_0 , indépendante de l'élongation, mais fonction de la constante k et de la masse réduite μ du système.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{où} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

➡ lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde em caractérisée par la fréquence ν , il y a résonance, c.a.d absorption, lorsque $\nu = \nu_0$.

Le nombre d'onde correspondant est donné par la relation :

$$\sigma_0 = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

■ Le document rassemble les caractéristiques des liaisons CC et CO :

Applications : pour la double liaison $C=O$, calculer la valeur de k à partir de celle de $\sigma_0 \approx 1720 \text{ cm}^{-1}$.

■ L'étude montre que plus la multiplicité de la liaison est importante, plus k est grande.

Ainsi, la valeur de k (donc de σ_0) renseigne sur la force d'une liaison : plus k est grand, plus la liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption σ_0 est élevé.

liaison	C-C	C=C	C $\equiv$ C
l (pm)	154	134	121
D_{AB} (kJ.mol ⁻¹)	345	615	812
σ_0 (cm ⁻¹)	600 à 1500	1650	2260
k (N.m ⁻¹)	145 à 900	970	1800

liaison	C-O	C=O	C $\equiv$ O
l (pm)	142-143	122-123	113
D_{AB} (kJ.mol ⁻¹)	356	743	1076
σ_0 (cm ⁻¹)	1000 à 1300	1720	2143
k (N.m ⁻¹)	400 à 700	1196	1856

Doc. Caractéristiques de différentes liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène.

l : longueur de la liaison ;

D_{AB} : énergie de dissociation de la liaison ;

σ_0 : nombre d'onde d'absorption ;

k : constante de force (valeur calculée).

◆ 1.2 Modèle quantique

■ D'après la mécanique quantique, il existe un ensemble discret de valeurs pour l'énergie vibrationnelle E_v , données par la relation :

$$E_v = h \cdot \nu_0 \cdot (v + 1/2)$$

$v \in \mathbb{N}$, nombre quantique vibrationnel.

■ La fréquence ν_0 est celle donnée par la loi de Hooke.

Même dans son niveau fondamental ($v = 0$), une molécule diatomique possède une énergie de vibration : il n'existe pas de molécule au repos.

◆ Les transitions entre niveaux vibrationnels s'accompagnent de transitions entre niveaux rotationnels : on observe sur un spectre IR, non pas des pics, mais des bandes d'absorption ± larges.

◆ Toutes les liaisons ne donnent pas d'absorption en IR : une étude plus complète mq'il faut une variation du moment dipolaire de la molécule pour observer une absorption : les liaisons symétriques n'absorbent que très peu.

◆ 2) Vibration des molécules polyatomiques

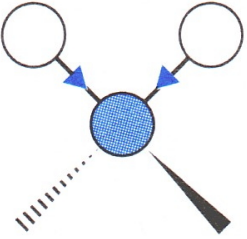
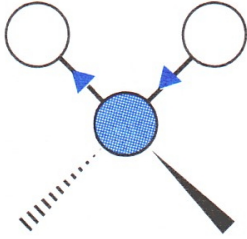
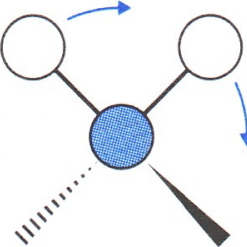
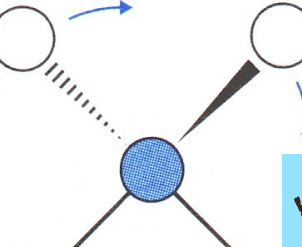
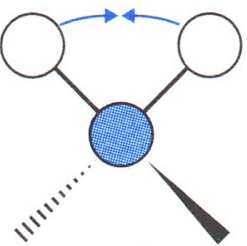
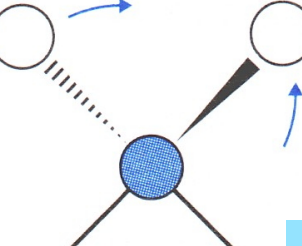
■ Dans ce cas, les liaisons subissent non seulement des mvts de vibration d'élongation, mais également divers mvts de déformation angulaire qui modifient les angles des liaisons.

Ex. : au niveau d'un C tétraédrique (ci-contre) **rocking**

► Lors des vibrations d'élongation ou de valence (stretching), la distance entre les atomes ↗ et ↘, ceux-ci restant dans l'axe de la liaison.

► Lors des vibrations de déformation angulaire (bending), les angles des liaisons varient. **scissors**

Les modes de vibration peuvent être symétriques ou asymétriques.

élongation (<i>stretching</i>)	
 symétrique	 asymétrique
déformation (<i>bending</i>)	
dans le plan	hors du plan
 asymétrique (rotation plane) rocking	 asymétrique (balancement) wagging
 symétrique (cisaillement) scissors	 symétrique (torsion) twisting

Doc. Modes de vibration pouvant exister au niveau d'un atome de carbone tétraédrique.

Remarque :

Les élongations requièrent généralement de plus hautes énergies (plus hautes fréquences) que les déformations angulaires.

■ Une molécule polyatomique peut donc présenter un très grand nombre de **modes de vibration** (pour une molécule comportant n atomes, il y a $(3n - 6)$ modes de vibration et $(3n - 5)$ si la molécule est linéaire). A chacun d'eux correspond une fréquence de résonance ν_0 .

■ La complexité des spectres peut être ➡ par l'apparition de bandes supplémentaires dues soit à des harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption, soit à des bandes de combinaison de ces fréquences.

■ Mais, il faut noter qu'en général, la fréquence de vibration d'élongation de certains groupes d'atomes dépend peu du reste de la molécule : les **nombre d'onde d'absorption** permettent alors simplement la **reconnaissance de certaines liaisons**.

◆ III - Bandes d'absorption IR caractéristiques

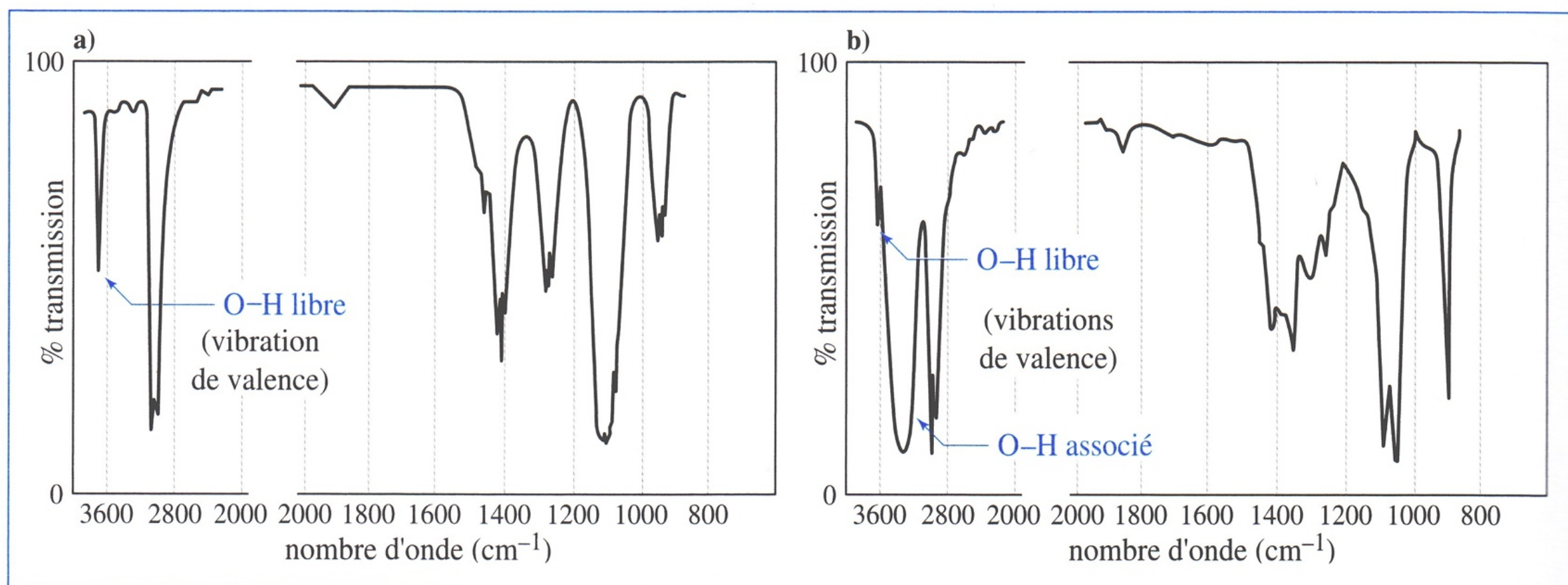
◆ 1) Introduction

- ➡ La position, la forme et la largeur des bandes sont caractéristiques.
 - ➡ Plus la liaison est forte, plus le nombre d'onde σ_0 associé à une vibration d'élongation est forte.
 - ➡ Généralement, pour les vibrations d'élongation, le nombre d'onde de résonance est plus grand que pour les vibrations de déformation.
- Nous pouvons considérer en première approximation :

- entre 4000 et 1300 cm^{-1} , il s'agit essentiellement de bandes de vibration d'élongation;
- entre 1300 et 400 cm^{-1} , se trouvent la plupart des bandes de vibration de déformation.

◆ 2) Influence de la liaison H

■ L'association par liaison H modifie la position et la forme de la bande d'absorption.



Doc. a) Spectre I.R. de l'éthanol (CH₃CH₂OH) en phase vapeur.

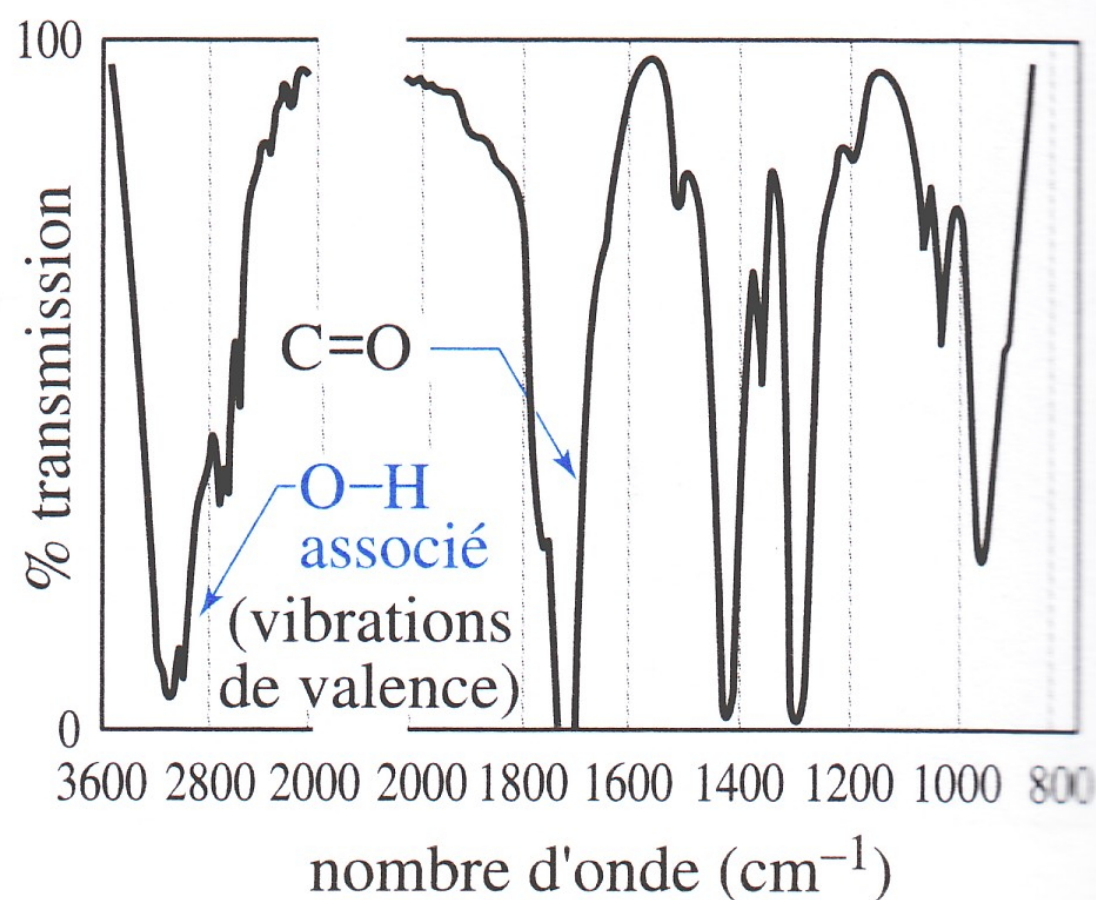
b) Spectre I.R. de l'éthanol en solution à 10 % dans CCl₄.

1/ Commenter la forme et la position de la bande OH de l'éthanol en phase vapeur :

2/ Commenter la forme et la position de la bande OH de l'éthanol en solution :

3/ Comment expliquez-vous le déplacement de la bande OH ?

■ Le spectre IR de l'acide éthanoïque ne comporte aucune absorption attribuable au groupe OH libre : la bande très large et intense entre 2500 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} correspond au groupement OH associé par liaison H. La position de la bande dépend de la force de la liaison H.

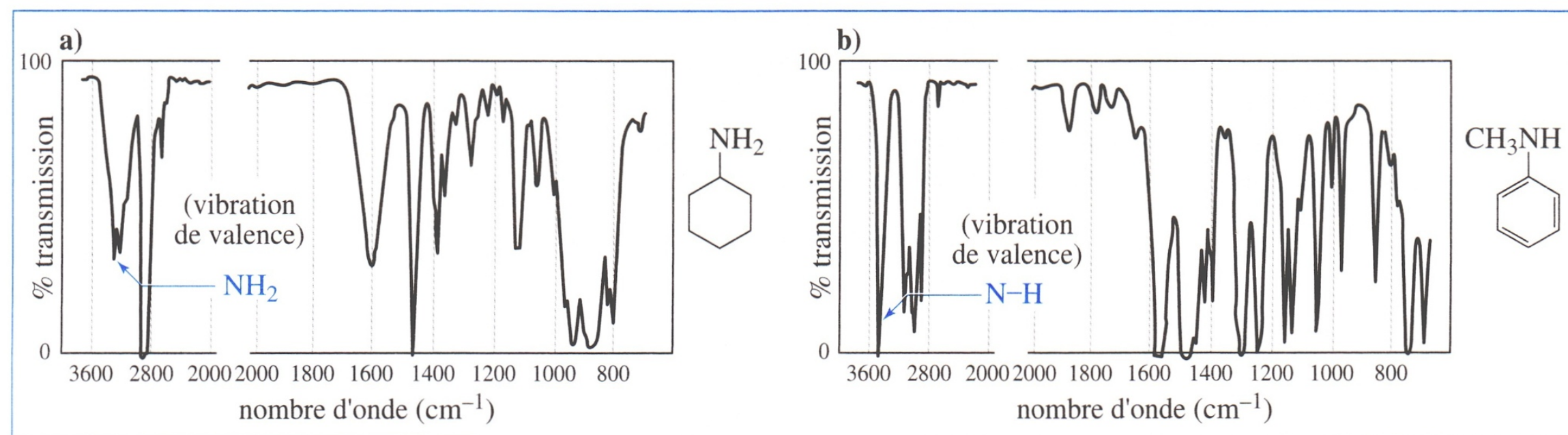


Doc. *Spectre I.R. de l'acide éthanoïque en solution à 10 % dans CCl_4 .*

■ La liaison N-H est caractérisée par la présence d'une bande large entre 3250 et 3500 cm^{-1} .

Sa forme permet de distinguer les amines primaires et secondaires.

■ En effet, pour les premières, le groupe NH_2 est responsable de l'apparition de 2 pics de forte intensité, alors que pour les amines secondaires, le groupe NH apparaît sous forme d'un pic de faible intensité.



Doc. a) Spectre I.R. de la cyclohexylamine.

b) Spectre I.R. de la N-méthylaniline.

Dans le cas des amines tertiaires, cette bande disparaît tout simplement.

◆ IV - INTERPRETATION DES SPECTRES

◆ 1) Les différents domaines d'un spectre IR

Lors de l'étude d'un spectre IR, il faut distinguer plusieurs domaines :

⇒ La région $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ dans laquelle les bandes observées sont caractéristiques du type de liaison : elles correspondent aux vibrations d'élongation des groupes fonctionnels possédant des liaisons multiples ou des liaisons simples avec un atome léger.

⇒ La région $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$, complexe, appelée empreinte digitale dans laquelle se trouvent de nombreuses bandes de vibration de déformation mais aussi d'élongation des liaisons simples C-O. Cette zone est tout à fait caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les bandes observées à des groupes d'atomes précis.

◆ 2) Comment exploiter un spectre IR ?

L'étude complète et détaillée d'un spectre IR est une opération longue et difficile, affaire de spécialistes. Elle est rarement réalisée dans l'interprétation courante. On se limite le plus souvent :

- ⇒ Au repérage et à l'identification des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels, grâce aux tables existantes;
- ⇒ À la comparaison du spectre étudié et, en particulier, de la région "empreinte digitale" avec un spectre de référence.

◆ 3) Utilisation pratique des spectres IR

Classiquement, l'étude d'un spectre IR permet :

- ⇒ D'**identifier un composé** inconnu ou, tout du moins, ses groupes fonctionnels;
- ⇒ De **vérifier la pureté** d'un produit connu, par l'absence de bandes signalant la présence de composés étrangers;
- ⇒ De **suivre un processus réactionnel** en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques.

◆ V - Instrumentation

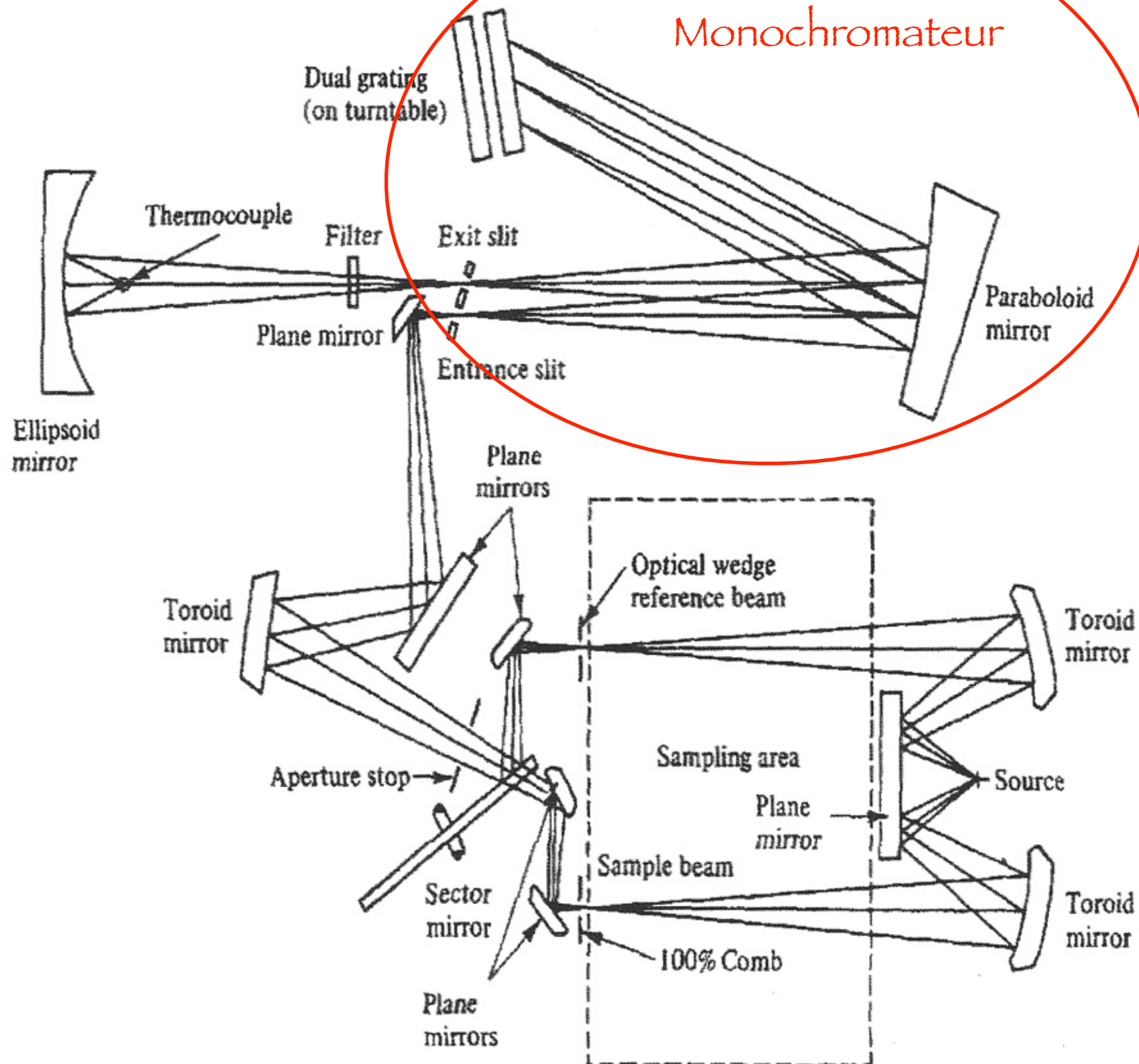
◆ 1) Les appareils de spectroscopie IR

- On trouve 3 types d'appareils : les spectrophotomètres dispersifs, les spectromètres à transformée de Fourier (FTIR) et les photomètres à filtre.
- Les appareils à IRTF et à filtre ne sont pas dispersifs en ce sens qu'ils n'utilisent ni réseau, ni prisme pour décomposer le rayonnement en ses différentes l.o.

◆ 1.1 Les appareils dispersifs

- Les appareils dispersifs IR sont semblables dans leur conception aux spectrophotomètres double faisceau UV-Visible.
- La différence réside dans la position du compartiment de la cellule par rapport au monochromateur. Dans les appareils UV-Visible, les cellules sont toujours placées entre le monochromateur et le détecteur afin d'éviter toute décomposition photochimique qui pourrait se produire.

Monochromateur



Q/ Où se trouve le compartiment échantillon ? Le rayonnement IR n'est-il pas dangereux pour l'échantillon ? Quel est l'avantage de ce positionnement ?

■ Les composantes des appareils IR diffèrent considérablement de ceux des appareils UV-Visible.

■ Ainsi en IR, les sources sont des solides portés à haute température plutôt que des lampes à deutérium ou à filament de tungstène, les réseaux possèdent des traits beaucoup plus espacés que ceux qui sont nécessaires pour le rayonnement UV-Visible et les détecteurs sont sensibles à la chaleur plutôt qu'aux photons.

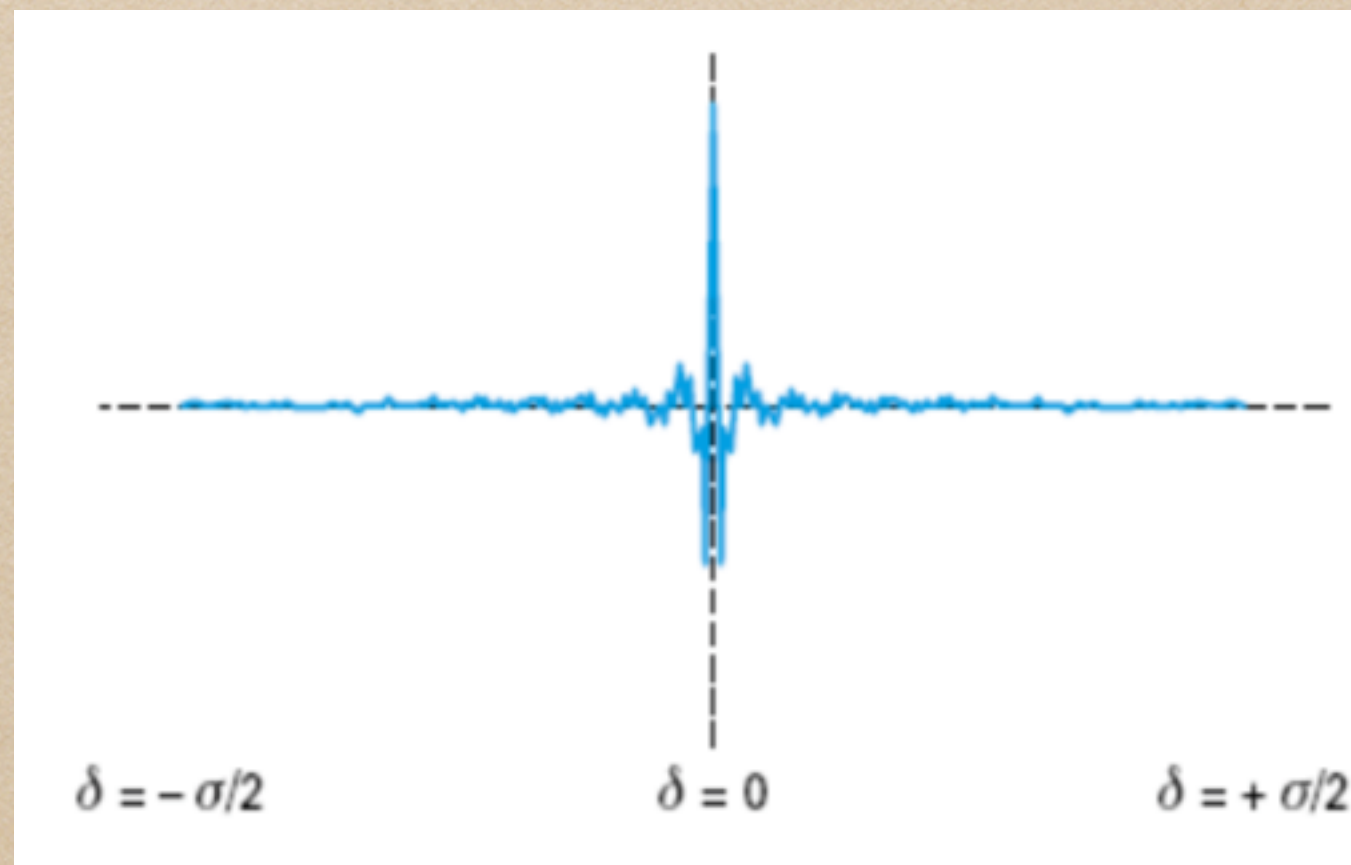
■ De plus, les parties optiques des appareils IR sont construites à partir de solides polis tels que le NaCl ou KBr.

◆ 1.2 Les spectromètres IRTF

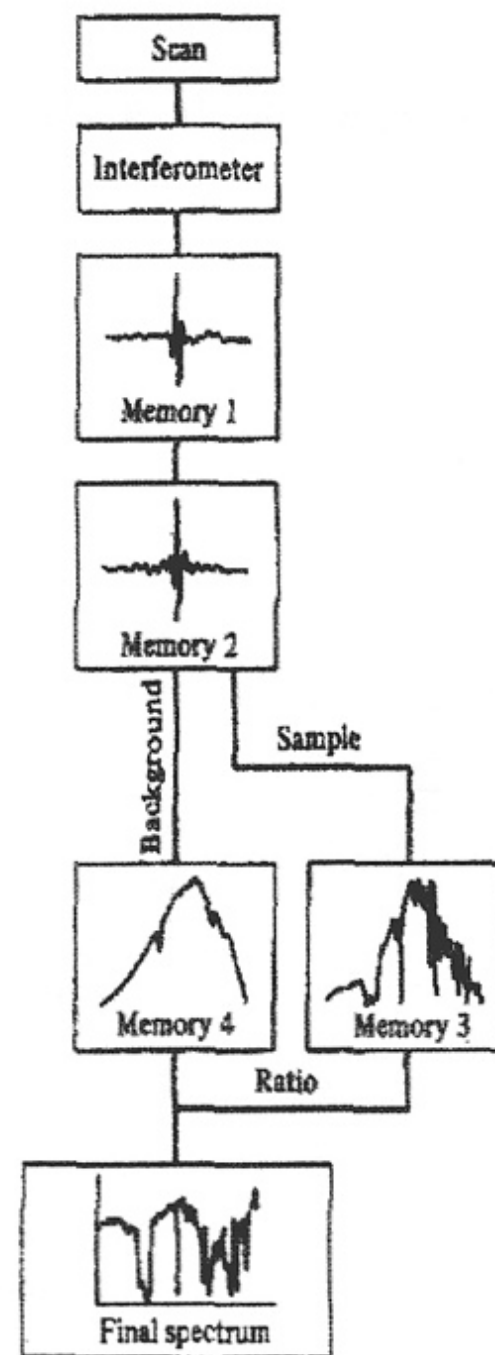
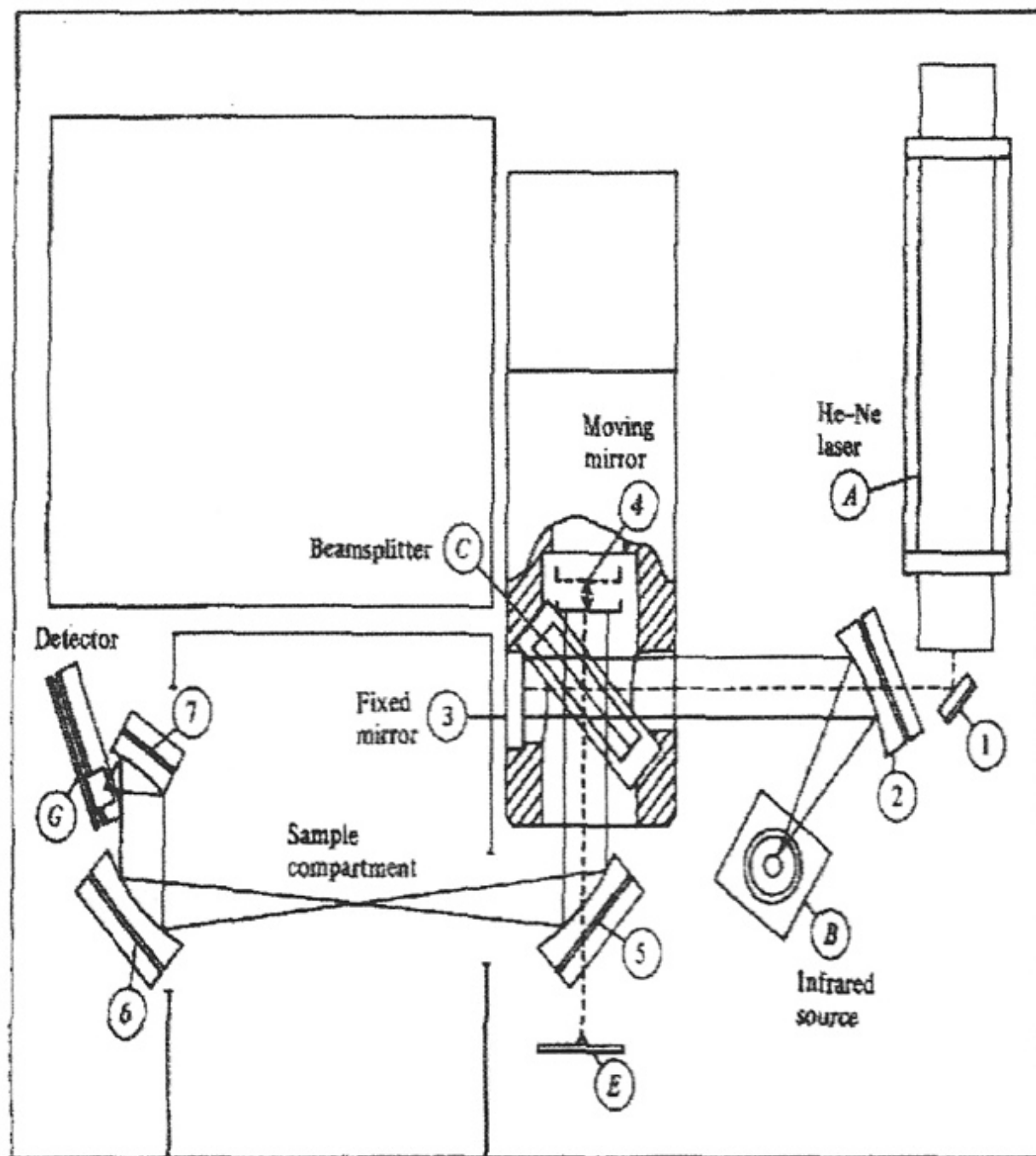
- Ils ont l'avantage d'avoir une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées. Ces avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé.
- La différence entre le système dispersif et celui IRTF, réside dans le fait que ce dernier analyse les fréquences simultanément au moyen d'un interféromètre de Michelson, et non plus successivement après séparation par un monochromateur.
- Pour guider la position du miroir mobile durant l'acquisition du spectre, on utilise un laser He-Ne. Chaque point de mesure est automatiquement calibré par le système laser pour être précis à $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

■ Le miroir mobile de l'interféromètre permet de faire varier la différence de marche et donc permet d'obtenir des franges d'interférences.

Dans le cas d'une source polychromatique, les franges d'interférences vont résulter de la somme d'ondes sinusoïdales correspondant aux différentes fréquences de la radiation. Pour un très grand nombre de fréquence, on obtient un interférogramme :



■ Le processus mathématique de la TF appliqué à l'interférogramme permet d'exprimer un spectre.



■ Le système étant monofaisceau, il est nécessaire d'acquérir tout d'abord un spectre du fond (Background), représentatif du milieu ambiant. Il faut ensuite acquérir le spectre monofaisceau (Single) en présence de l'échantillon, qui divisé par le spectre du fond permettra d'obtenir le spectre en transmittance de l'échantillon.

Remarque : la résolution utilisée doit être beaucoup plus petite que la largeur de raie. Si cette condition n'est pas remplie, la raie est élargie et des oscillations (lobes latéraux) apparaissent sur la ligne de base de chaque côté de l'interférogramme.

■ Ils peuvent être réduits en multipliant l'interférogramme par une fonction qui elle-même tend vers 0, à mesure que la différence de marche ↗ : ce processus s'appelle l'**apodisation**.

■ Celle-ci a pour effet de réduire le bruit dans le spectre.

◆ 1.3 Les photomètres à filtre

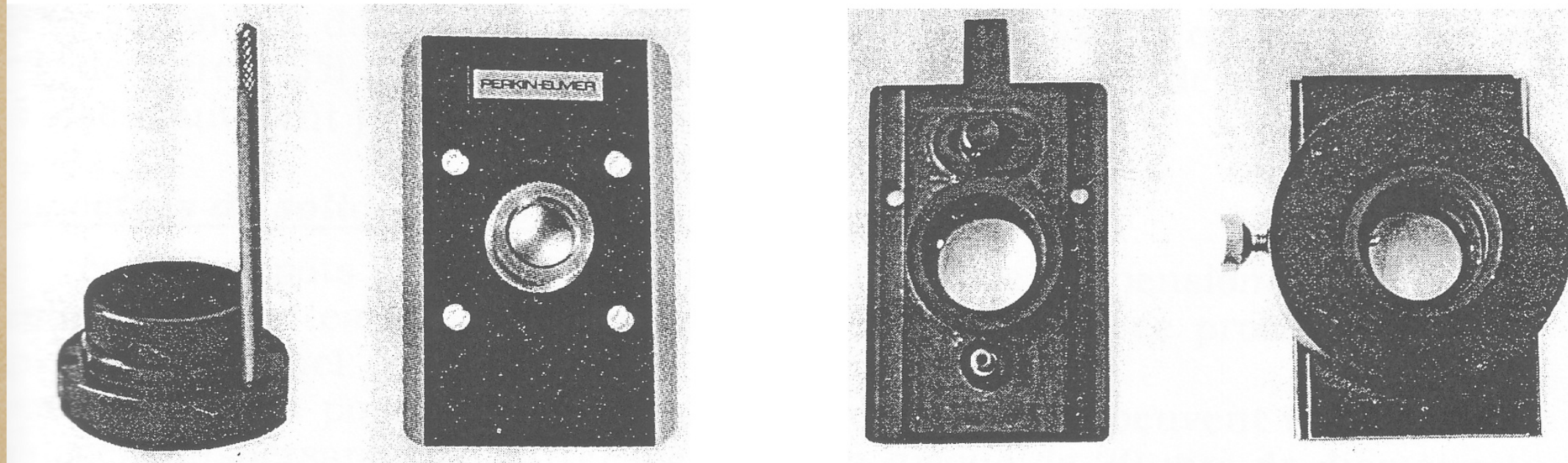
- Des spectrophotomètres IR conçus pour contrôler la concentration des polluants atmosphériques tel que CO, le nitrobenzène, le chlorure de vinyle, le cyanure d'hydrogène et la pyridine, sont actuellement sur le marché et sont utilisés pour vérifier le respect des règlements édictés par les administrations en charge de la santé publique.
- Il existe des filtres interférentiels conçus pour le dosage de chaque polluant spécifique. Ils transmettent d'étroites bandes passantes de rayonnement dans le domaine de 3 à 14 μm .

◆ 2) Les méthodes d'analyse courante

On peut réaliser le spectre IR d'un composé quelque soit son état physique. On peut travailler en transmission ou en réflexion. Les solides peuvent être examinés en suspension dans une paraffine liquide (par exemple, le nujol, C_8H_{18}) ou par pastillage dans le KBr anhydre.

Le pastillage consiste à incorporer le produit solide à étudier dans du KBr anhydre : la poudre broyée et homogénéisée est soumise à une forte pression, à l'aide d'une presse, ce qui permet l'obtention d'une pastille.

Support de pastille



Les liquides peuvent être étudiés purs en disposant une goutte sur l'une des fenêtres en NaCl ou KBr qui constituent la cellule démontable ou en solution dans un solvant adéquate.

L'obtention de spectres par réflexion est une alternative aux procédés précédents. Les dispositifs correspondants sont basés sur la réflexion totale atténuée (ATR) ou la réflexion spéculaire ou la réflexion diffuse et ne sont utilisables qu'avec les IRTF, sachant que les spectres obtenus ou lumière réfléchi doivent subir des corrections au moyen de logiciels pour les rendre comparables aux spectres par transmission.

■ L'**ATR** est bien adaptée pour les échantillons comme les revêtements sur bois, métal, papier, les poudres agglomérées, les adhésifs, les gommes. Elle présente également un intérêt pour l'analyse des liquides visqueux, les pâtes et les solaq.

■ La **réflexion diffuse** permet de suppléer les techniques d'analyse des poudres, dans le cas où les échantillons sont opaques aux IR, hautement diffusants, ou sensibles à la technique de pastillage.

Il est également possible d'analyser certains échantillons en les déposant simplement par grattage sur un support abrasif.

■ La **réflexion spéculaire** permet l'étude de produits solides opaques aux IR. Elle permet également d'obtenir des spectres d'absorption de revêtements sur des surfaces métalliques réfléchissantes et d'en mesurer l'épaisseur. Elle est tout particulièrement indiquée pour l'étude de films de peinture, de résines ou de lubrifiants déposés sur des substrats métalliques.