

Chapitre II

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I - INTRODUCTION

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge : environ 0,8 et 1000 μm . Cette zone spectrale est divisée en :

- Proche-IR 0,8-2,5 μm 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen 2,5-25 μm 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain 25-1000 μm 400-10 cm^{-1}

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée est 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'onde de 2,5 μm à 25 μm).

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules.

II - PRINCIPE

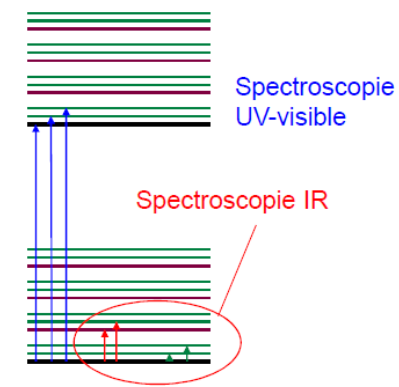
Les principes à la base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire.

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire permanent.

III - VIBRATIONS MOLECULAIRES

III.1 - Molécule diatomique

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k .



Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

ν : fréquence de la vibration

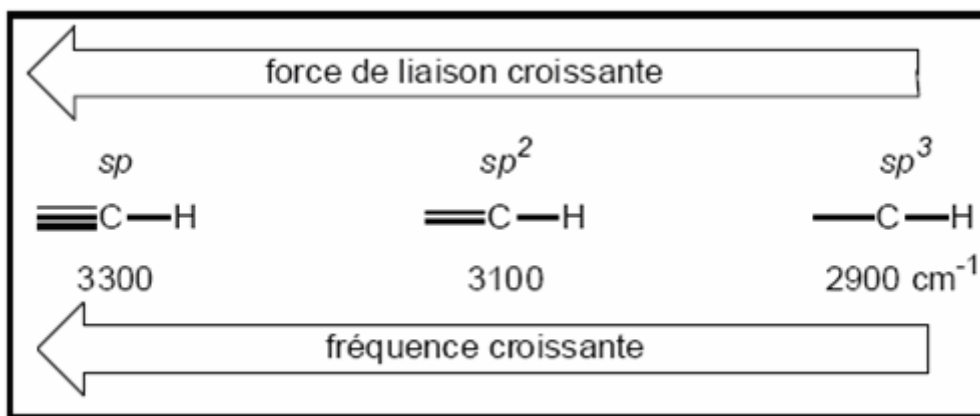
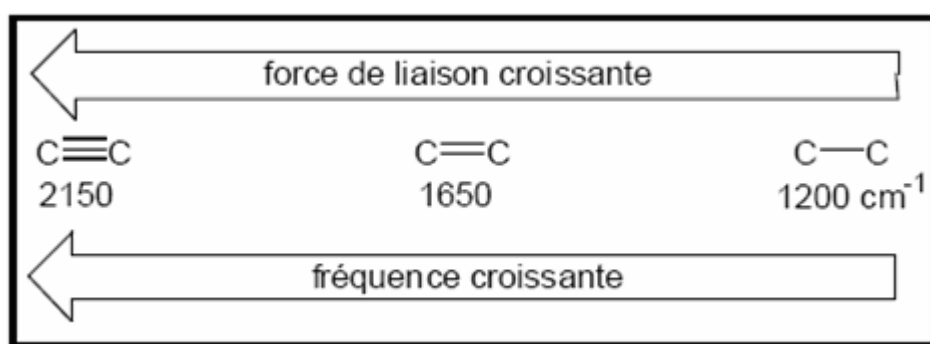
μ : masse réduite

k : constante de force de la liaison

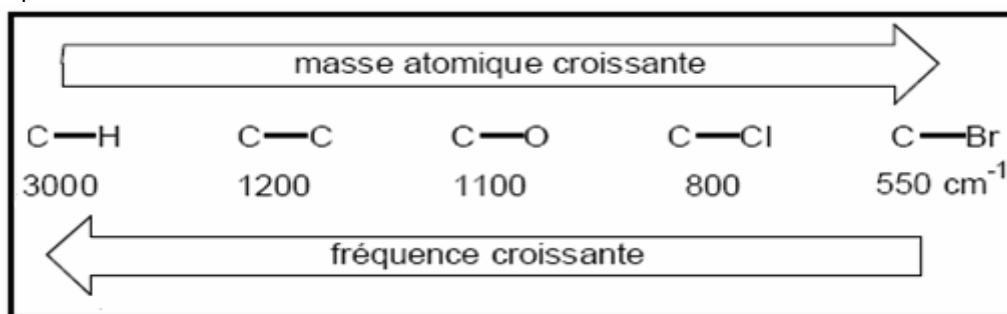
m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement

Cette fréquence dépend de k et de μ .

Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k .

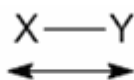


Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ .



III.2 - Modes de vibration

Pour une molécule diatomique A-B, le seul mouvement de vibration possible est la variation de la distance interatomique.



Elongation (variation de la distance interatomique)

Dans les molécules polyatomiques, la situation est plus complexe. Les liaisons subissent non seulement des mouvements d'élongation, mais également divers mouvements de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons :



Déformation angulaire (Variation de l'angle entre 2 liaisons adjacentes)

On peut montrer que pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant n atomes, il existe $3n-6$ (respectivement $3n-5$) vibrations dites fondamentales (élongation et/ou déformation). Aux $3n-6$ vibrations fondamentales s'ajoutent sur le spectre d'autres types de bandes :

- les harmoniques multiples de bandes fondamentales (2ν essentiellement).
- les bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$ par exemple).

IV - ALLURE DU SPECTRE IR

En pratique, un spectre infrarouge est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). Chaque bande est caractérisée par sa valeur de $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible).

V - FREQUENCES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES

Malgré la complexité apparente des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, il existe des absorptions à des nombres d'onde caractéristiques qui permettent d'identifier les différents groupements d'une molécule.

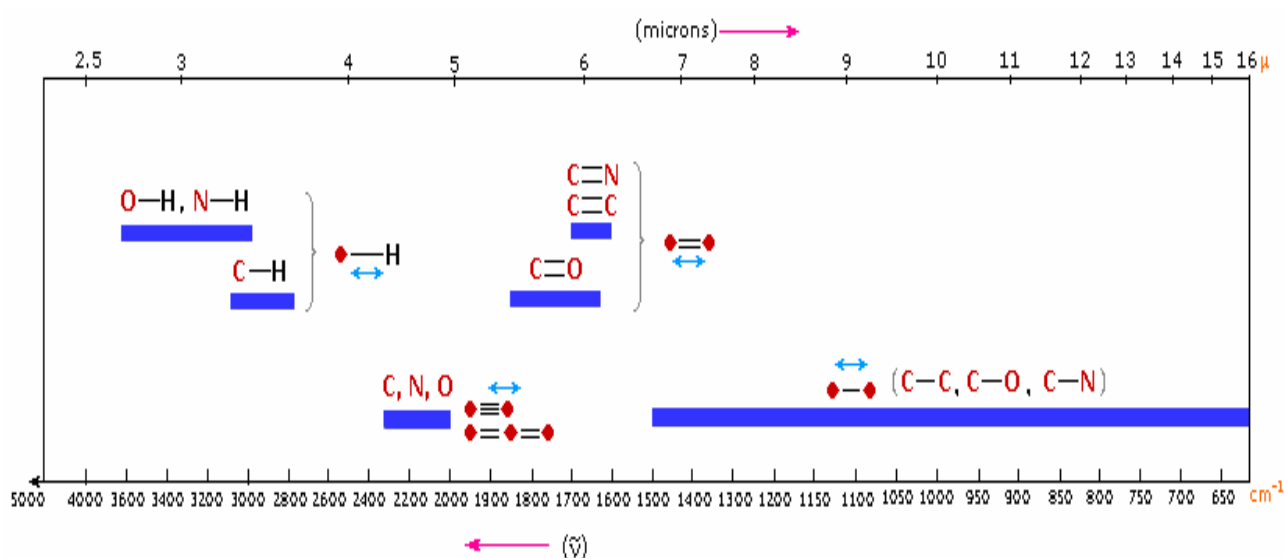
On peut distinguer quatre régions principales :

- $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$: Elongations X-H (O-H, N-H, C-H)

- 2500-1900- cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, isocyanates....)

- 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)

- 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison ($\text{C}-\text{N}$ (NO_2 : forte à $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ; $\text{C}-\text{O}$: forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales (finger print, page 20), est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.

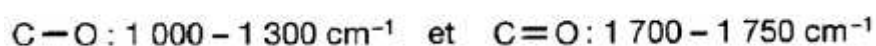
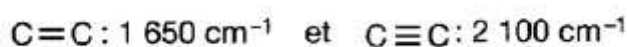


↪ Tables des fréquences caractéristiques en IR.

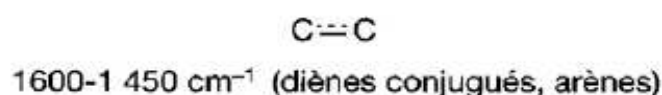
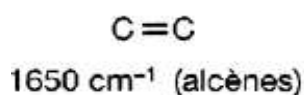
VI - LES DIVERSES INFLUENCES SUR LES FREQUENCES DE VIBRATION

Diverses influences peuvent déplacer les bandes.

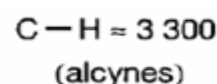
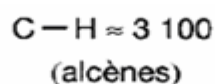
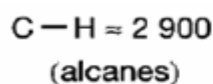
- Multiplicité de la liaison



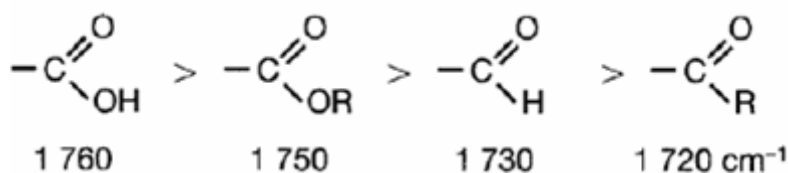
- Conjugaison



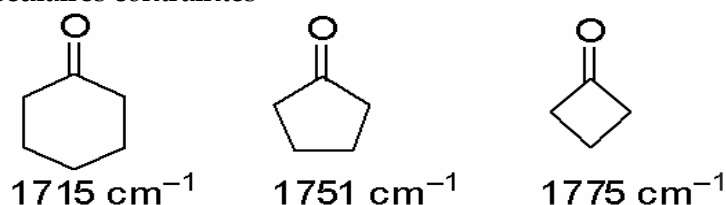
- Etat géométrique du carbone



- Environnement de la liaison

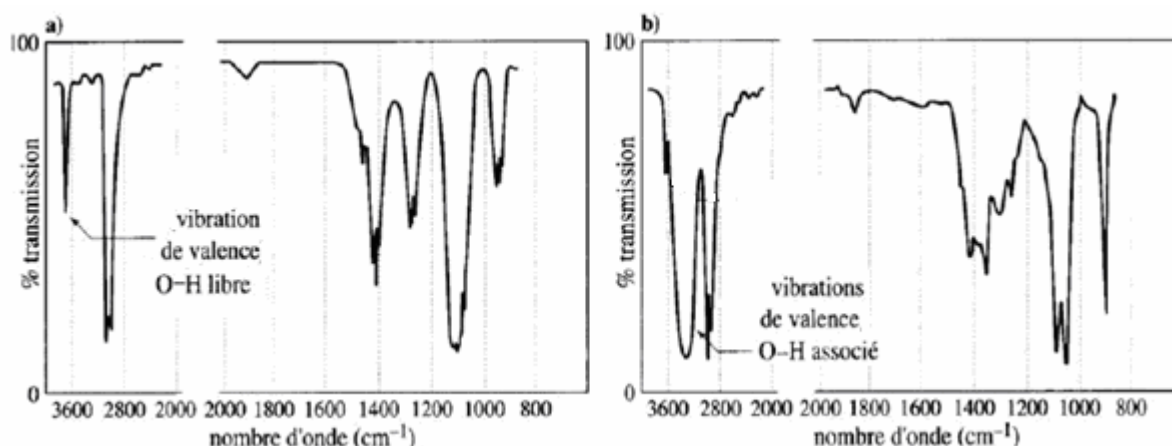


- Géométries moléculaires contraintes



- Liaison hydrogène

$\text{O}-\text{H}$ libre : $3\,600 \text{ cm}^{-1}$ (alcool dans solvant aprotique) et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$: $3\,300 \text{ cm}^{-1}$ (alcool pur, ou alcool dans solvant protique).



VII - METHODE D'ANALYSE SPECTRALE

On procède en principe de la manière suivante (Tables IR) :

1. Examiner le spectre en commençant par les plus grands nombres d'onde.
2. Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables.
3. Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.
4. Ne pas chercher à élucider toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitale ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$).

La spectroscopie infrarouge permet de faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule c'est-à-dire de décrire précisément l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue. Il reste à assembler les morceaux du puzzle quand cela est possible.

VIII - INSTRUMENTATION ET ECHANTILLONNAGE

VIII.1 - Appareillage

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

- la première, et la plus ancienne, est dite à balayage
- la seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT).

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements (monochromateur) et un détecteur du signal.

La source : Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source **Globar** à base de carbure de silicium.

Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : L'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR polychromatique.

Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction.

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson).

Le détecteur : La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Remarque : La spectroscopie IR à balayage, relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de la FTIR sont un gain de temps important et une grande précision sur la fréquence.

VIII.2 - Echantillonnage

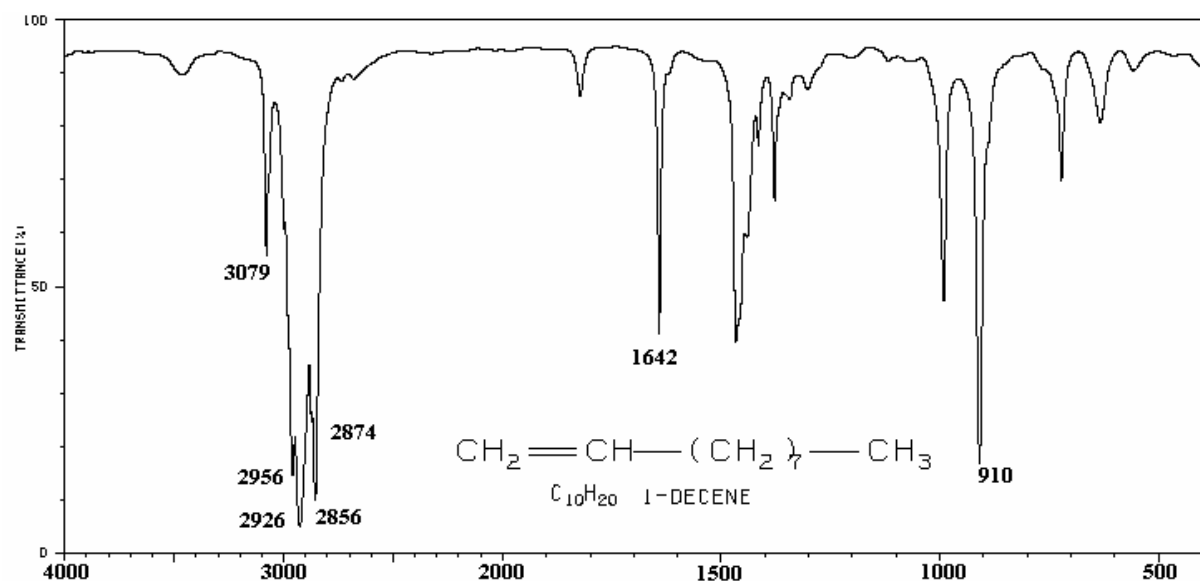
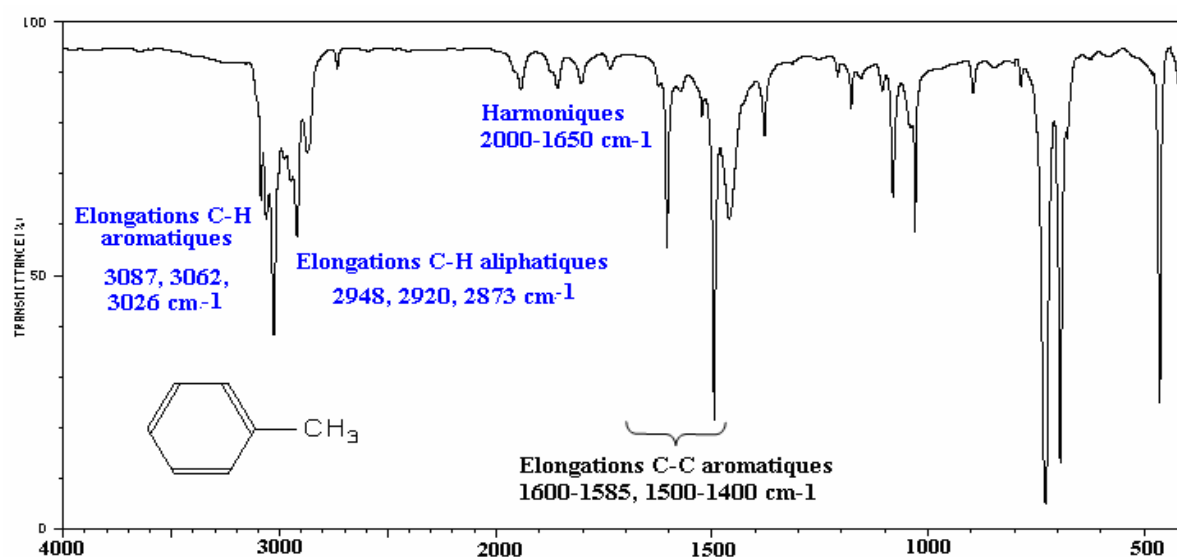
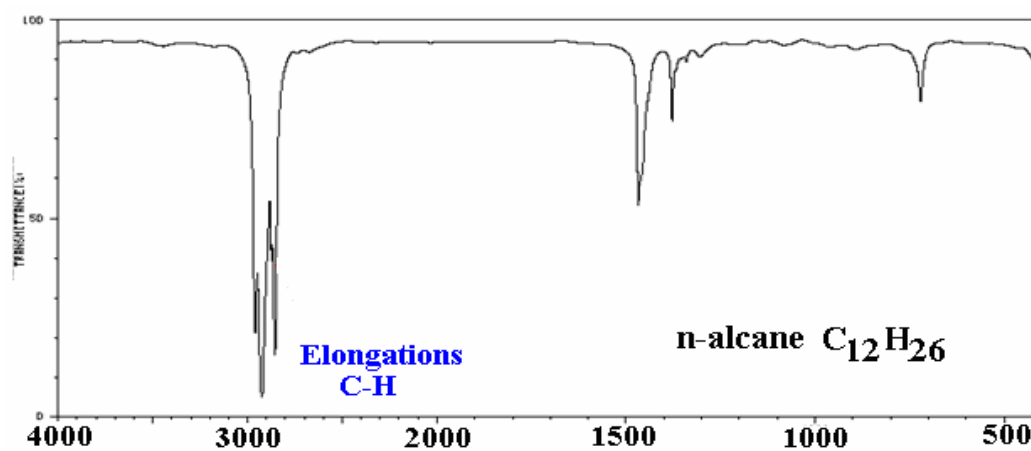
Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les techniques diffèrent. Pour les cellules, il faut choisir un matériau n'absorbant pas en IR : souvent NaCl ou KBr.

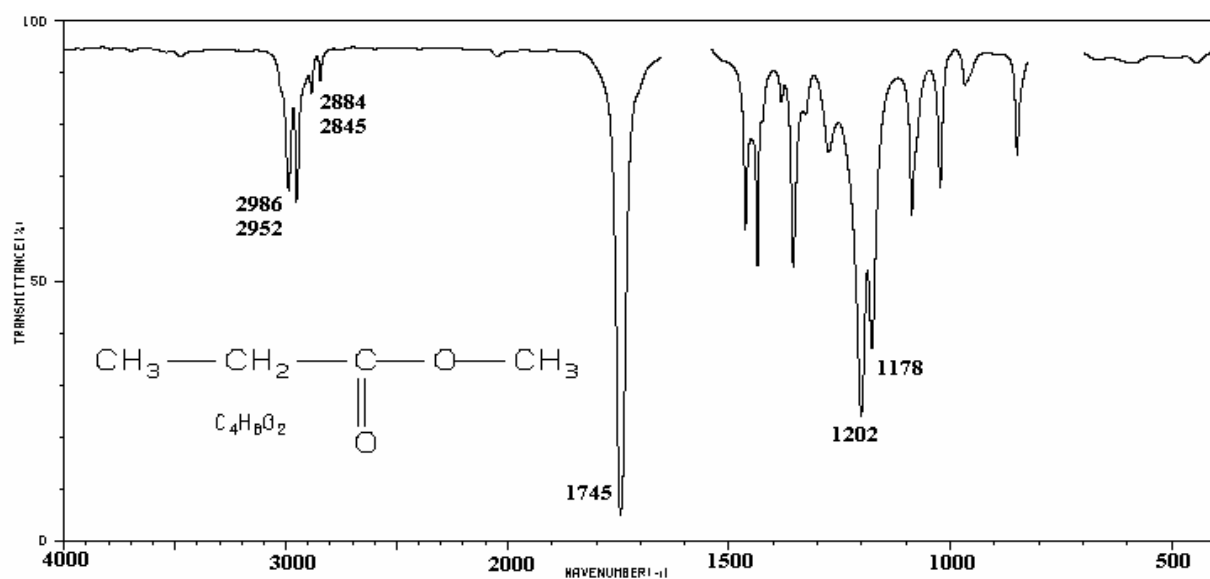
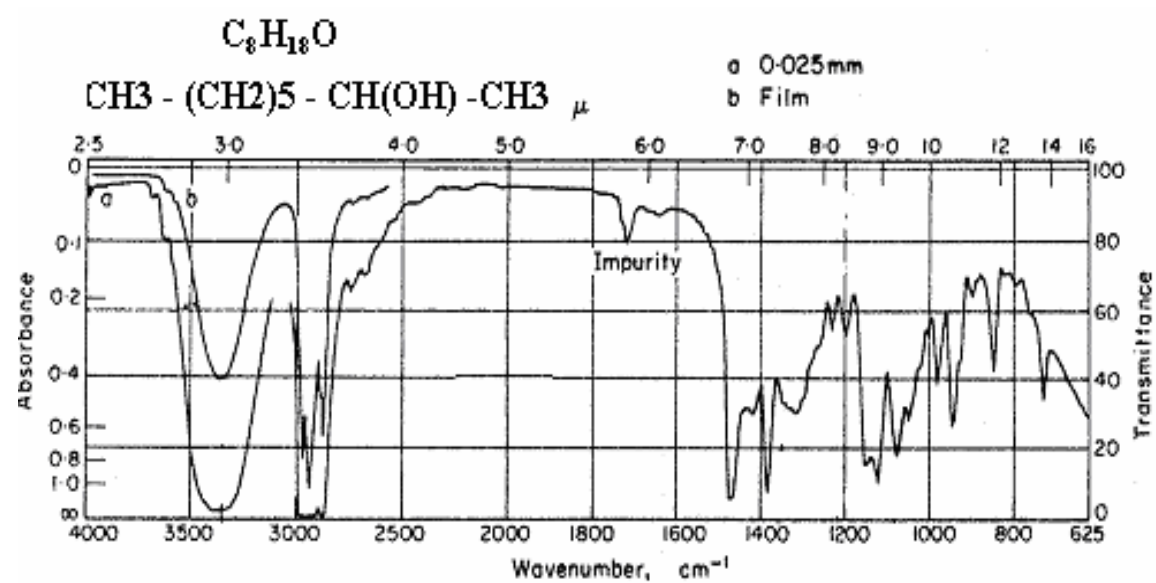
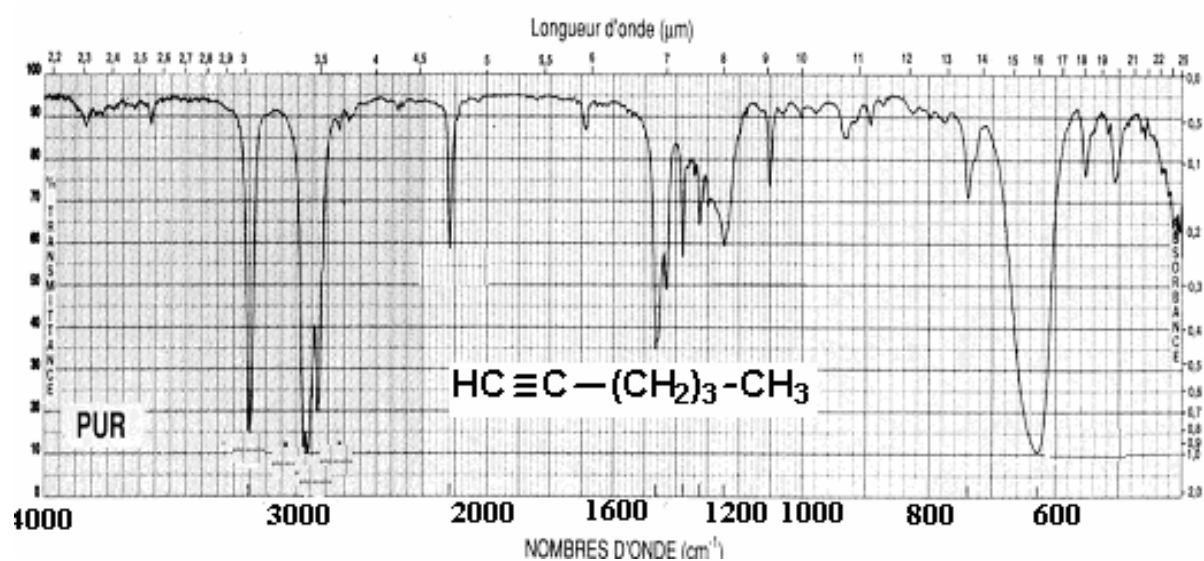
Si le composé est liquide, on en dépose une goutte entre les fenêtres de la cellule pour constituer un film de liquide.

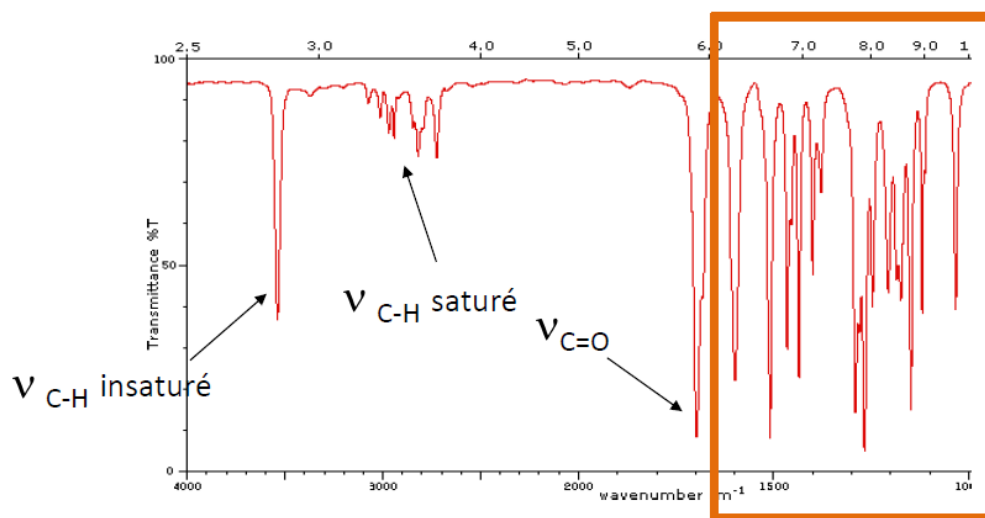
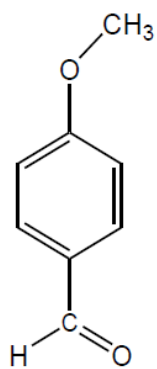
S'il est solide, il pourra soit être mis en solution dans un solvant, soit être mélangé à du KBr anhydre, la poudre obtenue étant alors soumise à une forte pression à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille. Enfin, il peut être placé en suspension dans une paraffine liquide (du nujol par exemple).

Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.

IX - ANALYSE PAR IR DE COMPOSES DE DIFFERENTES CLASSES CHIMIQUES







zone « finger print »