

CHAPITRE III : SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

I) Introduction

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse les plus importantes et les plus utilisées par les scientifiques. L'un des grands avantages de cette spectroscopie est d'analyser les échantillons d'états physique différents (liquides, solutions, pâtes, poudres, gaz, solides..etc.) . Avec le perfectionnement des appareils de mesure, une variété de nouvelles techniques plus sensibles ont été développées pour pouvoir effectuer des analyses sur des échantillons qui étaient précédemment insolubles. Les spectromètres infrarouges sont commercialisés depuis les années 1940.

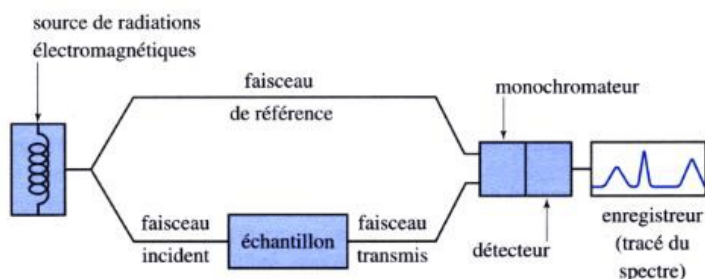
L'avancée la plus significative dans la spectroscopie infrarouge, est réalisée dans les années soixante, suite de l'introduction de spectromètres à transformée de Fourier. Ce type d'instrument utilise un interféromètre et exploite le processus mathématique de la transformation de Fourier. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a considérablement amélioré la qualité des spectres infrarouges et minimisé le temps requis pour obtenir des données. En parallèle, et avec le développement de nouveaux ordinateurs plus performants pour le traitement des données, la spectroscopie infrarouge a fait d'énormes progrès.

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur l'étude des vibrations des molécule. Un spectre infrarouge est généralement obtenu en faisant passer le rayonnement infrarouge à travers un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbée. Les pics du spectre obtenu correspondent à des fréquences de vibration caractéristiques d'une fonction ou liaison chimique.

II) Dispositif expérimental de la spectroscopie infrarouge

II-1) Description du spectrophotomètre à double faisceau

Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est représenté sur la figure ci-dessous



Ce montage optique permet de mesurer la transmittance en comparant les intensités lumineuses issues des deux parcours optiques distincts, dont le premier sert comme référence et le second traverse l'échantillon. La lumière de la source est séparée par un jeu de miroirs en deux faisceaux dont l'un se dirige vers la cuve contenant l'échantillon et l'autre vers la cuve de référence.

Le montage à double faisceau présente l'avantage de permettre une comparaison de l'absorption solvant/solution. Le choix de la source de radiations électromagnétiques est imposé par le domaine des longueurs d'onde que l'on veut balayer. Le solvant utilisé ainsi que les cuves ne doivent pas absorber dans la région spectrale étudiée.

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier sont plus précis et de plus en plus courants, ces appareils sont basés sur le principe de l'interféromètre de Michelson.

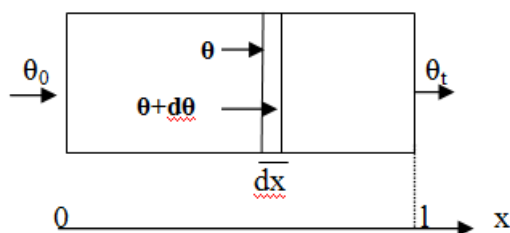
II-2) La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est une relation qui relie la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent .

Dans la cuve qui contient la solution, le flux lumineux absorbé par une tranche d'épaisseur dx est proportionnel à :

- L'épaisseur dx
- Le flux lumineux incident θ
- La concentration de l'espèce absorbante C

La constante de proportionnalité dépend de la longueur d'onde



$$dB = -k_{(\lambda)} \cdot B \cdot c \cdot dx$$

$$\int_{\theta_0}^{\theta_t} \frac{d\theta}{\theta} = -k_{\lambda} C \int_0^l dx \Rightarrow \ln \frac{\theta_t}{\theta_0} = -k_{\lambda} Cl$$

La transmittance est le rapport $T = \frac{\theta_t}{\theta_0}$ $0 < T < 100\%$

On définit l'absorbance ou la densité optique par:

$$A = \log \frac{\theta_0}{\theta_t} = -\log T = \frac{1}{2,3} \ln \frac{\theta_0}{\theta_t} = \frac{k_{\lambda}}{2,3} \cdot l \cdot C$$

On obtient finalement le relation de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

ε_{λ} est appelé coefficient d'extinction molaire et dépend de la longueur d'onde

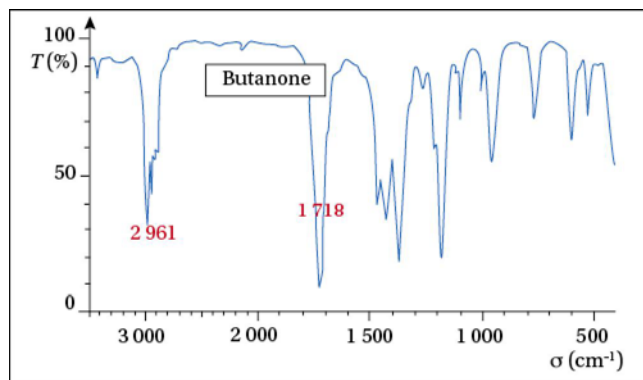
l est la longueur du trajet optique

II-3) L'allure d'un spectre infrarouge

Un spectre d'absorption infrarouge correspond en général au tracé de la transmittance en fonction du nombre d'onde. L'axe des abscisses est gradué de droite à gauche de manière croissante et comporte le nombre d'onde noté ν qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde λ .

Par ailleurs cet axe est gradué de gauche à droite de manière décroissante. La transmittance T (sans unité) exprimée en pourcentage est représentée sur l'axe des ordonnées.

- Si pour une longueur d'onde donnée il n'y a pas d'absorption alors $T = 100 \%$
- Si pour une longueur d'onde donnée la radiation est complètement absorbée alors $T = 0 \%$
- Une absorption se situe généralement dans un intervalle qui comporte une bande pointant vers le bas. (Spectre du Butanone en exemple ci-dessous)

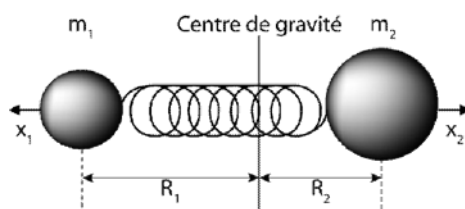


III) Aspect théorique

III-1) Étude du mouvement de vibrations des molécules

Les liaisons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre, ces modes de vibration peuvent être simulés en faisant l'analogie avec un oscillateur harmonique.

- **Cas d'une molécule diatomique A-B**



Dans ce modèle, les atomes A et B qui sont liés covalentement, sont assimilés à deux masses m_1 et m_2 reliées par un ressort de constante de raideur k . Les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \mu \text{ est la masse réduite du système.}$$

Selon cette loi, plus la liaison est forte plus k et le nombre d'onde ν caractéristique de la bande d'absorption infrarouge seront élevés.

Pour les molécules polyatomiques, le spectre infrarouge est bien plus complexe en raison du nombre important des modes de vibration.

Les molécules possèdent des degrés de liberté, qui sont la somme des atomes qu'elle contiennent. Sachant que chaque atome en possède trois degrés (x,y et z) nécessaires pour décrire sa position, donc une molécule qui comporte N atomes possède $3N$ degrés de liberté, trois de ces degrés de liberté décrivent le mouvement de translation de la molécule.

Dans les molécules non linéaires, trois autres degrés de liberté correspondent à la rotation de la molécule sur elle-même. Pour une molécule linéaire il n'y en a que deux, par conséquent, pour une molécule non linéaire comportant N atomes, il existe $3N - 6$ degrés de liberté de vibration et donc $(3N-6)$ modes de vibration indépendants, et $(3N - 5)$ pour une molécule linéaire.

Les vibrations complexes d'une molécule peuvent être considérés comme des modes de vibration indépendants appelés modes normaux classés en deux types, à savoir, des vibrations d'élongation (de valence) et des vibrations de déformation angulaire. (Figure 6)



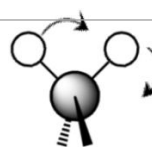
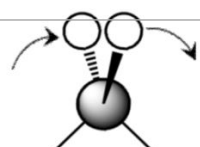


Vibration d'élongation (de valence)	
<p>Symétrique</p> 	<p>Asymétrique</p> 
Vibration de déformation angulaire	
<p>Dans le plan</p>  <p>asymétrique (rotation plane)</p>	<p>Hors du plan</p>  <p>asymétrique (balancement)</p>
 <p>symétrique (cisaillement)</p>	 <p>symétrique (torsion)</p>

Figure 6. Modes de vibration d'un carbone tétraédrique

III-2) Modes actifs en spectroscopie IR

La règle de sélection générale stipule que : pour qu'une molécule absorbe dans l'infrarouge la molécule doit s'accompagner d'une variation de son moment dipolaire. Un mode normal de vibration qui ne respecte pas cette règle est dit inactif en infrarouge. Il n'y aura donc pas de bande d'absorption dans le spectre infrarouge au nombre d'ondes correspondant à ce mode. C'est la raison pour laquelle les molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , H_2 ...) ne présentent pas de moment dipolaire et ne sont pas observables en spectroscopie infrarouge. (seul mode normal de vibration est une élongation symétrique de la liaison).

IV) Applications de la spectroscopie d'absorption infrarouge en chimie

Les diverses vibrations rendent les spectres infrarouges riches en informations et propre à chaque molécule, on distingue essentiellement deux zones :

- De 600 à 1500 cm^{-1} qui correspond aux divers couplages mécaniques caractérisée par une multitude de petits pics
- De 1500 à 4000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations caractéristiques d'élongation ou de valence permettant ainsi d'identifier une fonction chimique.

L'analyse précise des vibrations d'une molécule complexe est très délicate, le spectre infrarouge doit être interprété à partir de comparaisons empiriques de spectres et par des extrapolations sur des molécules plus simples.

Les domaines de nombres d'ondes dans lesquels vibrent les différents types de liaisons au sein des molécules organiques sont généralement disponibles sous la forme de tables. (Figure 7)

Groupement (Fonctions chimiques)	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Nature de la vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	élongation	Variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	3400-3200	élongation	Forte et large
Acides	O-H assoc.	3300-2500	élongation	Forte et très large
Amines primaires	N-H	3500-3410	élongation	Moyenne
Amines secondaires	N-H	3500-3310	élongation	Moyenne
$\equiv C-H$ alcynes	C-H	≈ 3300	élongation	Moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	Moyenne
HC=CH ₂ (vinyl)	C-H	3095-3075 3040-3010	élongation élongation	Moyenne Moyenne
HC=CH ou C=CH alcènes	C-H	3040-3010	élongation	Moyenne
-CH ₃ alcanes	C-H	≈ 2960 ≈ 2870	élongation asym. élongation sym.	Forte Forte
-CH ₂ - alcanes	C-H	≈ 2925 ≈ 2850	élongation asym. élongation sym.	Forte Moyenne à forte
Aldéhydes	C-H	2900-2800 2775-2700	élongation élongation	Faible Moyenne
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	Forte
Aldéhydes	C=O	1715-1690	élongation	Forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	Forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	Forte
Acides	C=O	1725-1700	élongation	Forte
Amides	C=O	1650-1700	élongation	Forte
Esters	C=O	1750-1730	élongation	Forte
Alcanes	C-C	1000-1200	élongation	Forte
Alcènes	C=C	1675-1645	élongation	Moyenne
Alcynes	C \equiv C	2100-2260	élongation	fine
Aromatiques	C=C	1600 ; 1580 1500 ; 1450	élongation ; 4 bandes	Variables
Amines aliphatiques	C-N	1220-1020	élongation	Moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	Moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation ; 2 bandes	Fortes
Acides	C-O	1300-1200	élongation	Forte
Alcools tertiaires	C-O	1200-1125	élongation	Variable
Alcools secondaires	C-O	1125-1085	élongation	Variable
Alcools primaires	C-O	1085-1050	élongation	Variable
Ethers C-O-C	C-O	1150-1020	élongation	Forte

Figure 7. Table de correspondance en spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique simple qui permet d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule, c'est une méthode

non invasive, elle ne détruit pas l'échantillon, dès lors il est possible de récupérer le produit pour en faire de nouvelles analyses. La spectroscopie infrarouge est utilisée en compléments d'autres techniques (RMN, Spectroscopie UV-visible...) pour élucider la structure chimique d'une molécule.