

## La spectroscopie infrarouge

### 1. Introduction

La spectroscopie d'absorption infrarouge étudie les vibrations et les rotations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge ( $\lambda_{IR}$ : 0,8 – 1000  $\mu\text{m}$ ). Cette technique d'identification s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

### 2. Le rayonnement IR

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.

Ces radiations sont localisées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge est divisé en trois catégories (Figure 1):

Proche IR: 0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ , 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Moyen IR: 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ , 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Lointain IR: 25 à 1000  $\mu\text{m}$ , 400-10  $\text{cm}^{-1}$ .

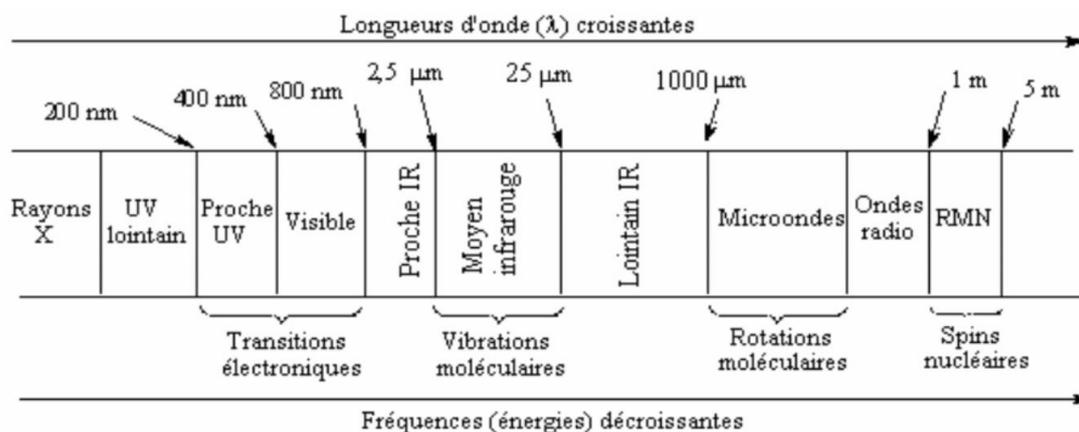


Figure 1: Spectre électromagnétique: Spectre IR

La spectroscopie IR ne fait en général appel qu'aux rayonnements compris approximativement entre 2,5  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$  ce qui correspond à l'infrarouge moyen qui aide à la détermination structurale. Il existe également des appareils utilisant le proche infrarouge mais ne permettant cependant pas l'identification de la molécule et l'infrarouge lointain est utilisé pour l'analyse chimique.

### 3. Principe de la spectroscopie IR

Quel que soit leur état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas immobiles: ils subissent des vibrations d'élongation ou de déformation à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée de lumière IR absorbée, ces liaisons rentrent en résonance: l'énergie apportée est alors consommée: les molécules absorbent et la transmittance T (proportion d'énergie transmise par un échantillon) diminue. Un spectre IR renseigne donc sur la nature des liaisons dans une molécule, sur ses groupes caractéristiques.

Une transmittance de 100% signifie que l'échantillon n'absorbe rien, d'où des bandes vers le bas en cas d'absorption.

### 4. Les modes de vibration

La lumière envoyée augmente la translation, les rotations et les vibrations (les liaisons vibrent plus vite ce qui augmente l'énergie).

Si la molécule est non linéaire: le nombre de mode=  $3n-6$

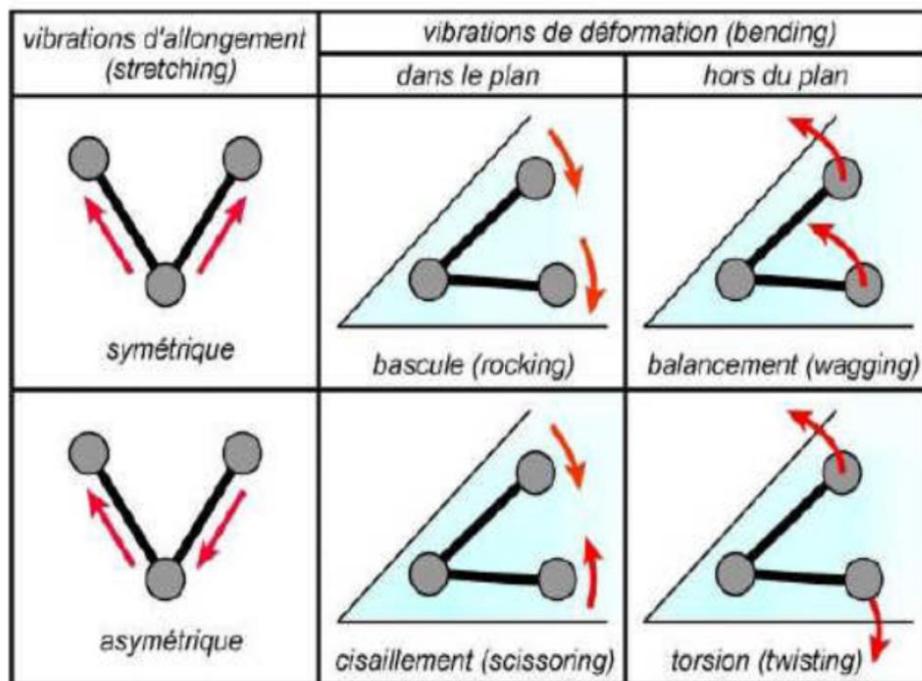
Et si la molécule est linéaire: le nombre de mode=  $3n-5$

*n: nombres d'atomes présents dans la molécule.*

Plus il y a d'atomes dans notre molécule, plus il y a de modes de vibrations. La liaison qui correspond au signal doit avoir un moment dipolaire (+ et -) pour que le spectre soit intense (pour faire une vibration).

Il existe différents type de déformation des liaisons. Par exemple, pour les molécules possédant au minimum 3 atomes, voici les principaux (Figure 2):

- **Étirement symétrique:** les deux atomes "extérieurs" s'éloignent et se rapprochent simultanément de l'atome central.
- **Étirement asymétrique:** quand l'un des atomes "extérieurs" se rapproche, l'autre s'éloigne de l'atome central.
- **Cisaillement:** les atomes "extérieurs" se rapprochent et s'éloignent l'un de l'autre dans le plan de la molécule.
- **Torsion:** un des atomes "extérieurs" se déplace d'avant en arrière du plan de la molécule, tandis que l'autre effectue le chemin inverse.



**Figure 2:** Différents types de vibrations

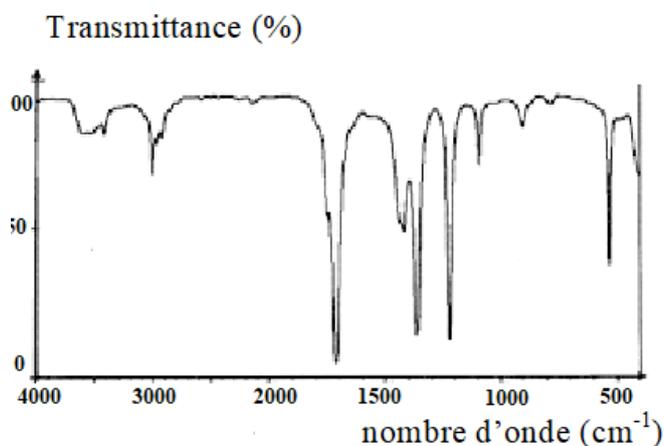
Les molécules organiques peuvent absorber des rayonnements infrarouges qui modifient l'état de vibration de leurs liaisons.

La longueur d'onde de l'absorption de ces rayonnements dépend principalement de la nature des atomes liés, de la nature de la déformation et du type de liaison (simple, double ou triple), mais aussi des liaisons voisines et du solvant utilisé.

La loi de Beer-Lambert est toujours valable dans la région des infrarouges, cette méthode est donc également quantitative.

## 5. Spectre IR

Les spectres IR se présentent comme suit (Figure 3):



**Figure 3:** Allure du spectre

En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.

En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en  $\text{cm}^{-1}$ .

Afin de faciliter la comparaison des spectres de molécules issues de laboratoires et d'appareils différents, le spectre infrarouge obtenu représente souvent la transmittance en pourcentage en fonction du nombre d'ondes.

La spectrométrie IR, permet par l'interprétation des spectres obtenus, de déceler les groupements fonctionnels contenus dans une molécule: alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne (chaîne saturée, insaturée, caractère aromatique d'une molécule).

Il est possible de distinguer deux zones différentes sur un spectre infrarouge (Figure 4):

Une première zone correspondant à un nombre d'onde supérieur à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule. On s'intéresse aussi à la position de la bande (indiquée par son nombre d'onde), à sa largeur (bande large ou fine) et à son intensité.

Une seconde zone correspondant à un nombre d'onde inférieur à  $1500 \text{ cm}^{-1}$  comporte des pics et bandes d'absorption caractéristiques de l'espèce chimique analysée, appelée « **empreinte digitale** » de l'espèce chimique que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité et n'est exploitable que par comparaison avec un spectre de référence (Table IR).

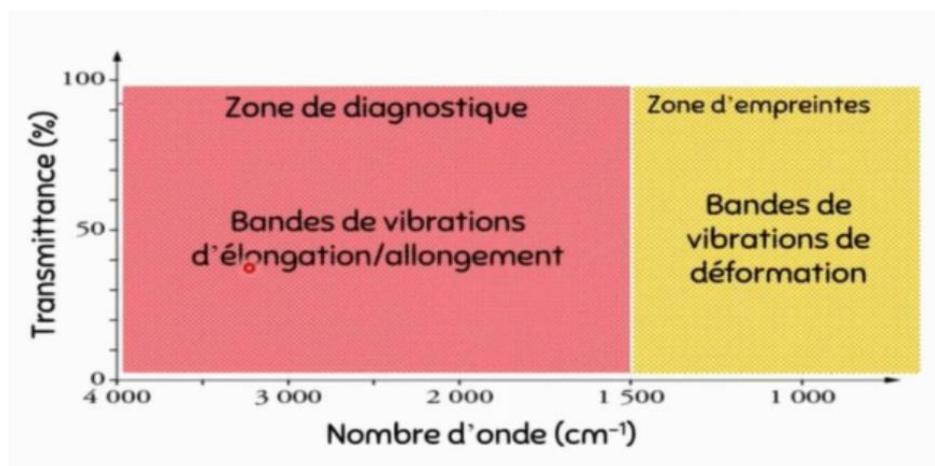


Figure 4: Méthode d'interprétation d'un spectre IR

## 6. Echantillonnage

Contrairement aux autres techniques spectroscopiques d'absorption, une très large gamme de substances peuvent être analysées par spectrophotométrie infrarouge.

Il est possible de faire des spectres IR de composé solide, liquide ou gazeux. Donc suivant l'état physique de l'échantillon les différentes techniques sont:

- **Echantillons liquides:** Le liquide sera déposé entre deux pastilles de chlorure de sodium monocristallin comprimées, de manière à obtenir un film fin, ou placé dans une cuve dont les fenêtres seront des monocristaux de chlorure de sodium ou de fluorure de calcium (qui a l'avantage de ne pas être altéré par l'eau). Dans le cas des liquides purs, l'épaisseur de la cuve est souvent trop importante pour obtenir un spectre de qualité satisfaisante (Figure 5).



Figure 5: Cellule liquide

- **Echantillons gazeux:** on a un cylindre qu'on remplit de gaz et qu'on ferme avec des parois qui sont des fenêtres en NaCl ou KBr pour empêcher la fuite (Figure 6).

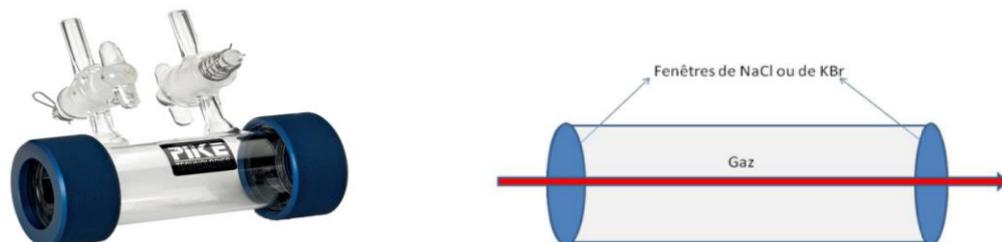
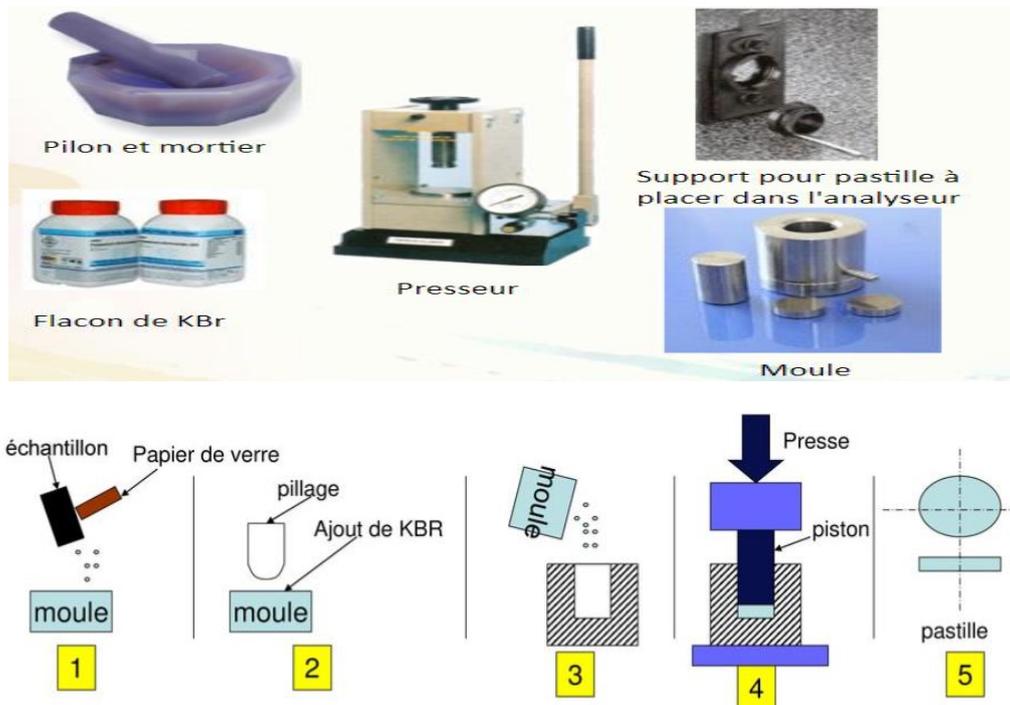


Figure 6: Cellule gazeuse

- **Echantillons solides:** on prend 1 mg de la substance qu'on mélange à 100 mg de NaCl ou KBr (transparentes en IR), on broie et on mélange bien pour en faire une pastille qu'on met dans le faisceau lumineux (Figure 7).



**Figure 7:** Fabrication des pastilles de KBr

Sinon, le produit peut directement être écrasé sur la fenêtre avec une pointe et le faisceau va se réfléchir chaque fois qu'il touche la surface où se trouve le produit écrasé. Une autre technique consiste à disperser le solide dans une paraffine (le nujol) et à déposer la suspension sur une pastille de chlorure de sodium monocristallin.

## 7. Appareillage

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

- Spectromètre dispersif (spectromètre à double faisceaux) (le modèle le plus ancien).
- Spectromètre non dispersif (Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) (le modèle le plus utilisé actuellement).

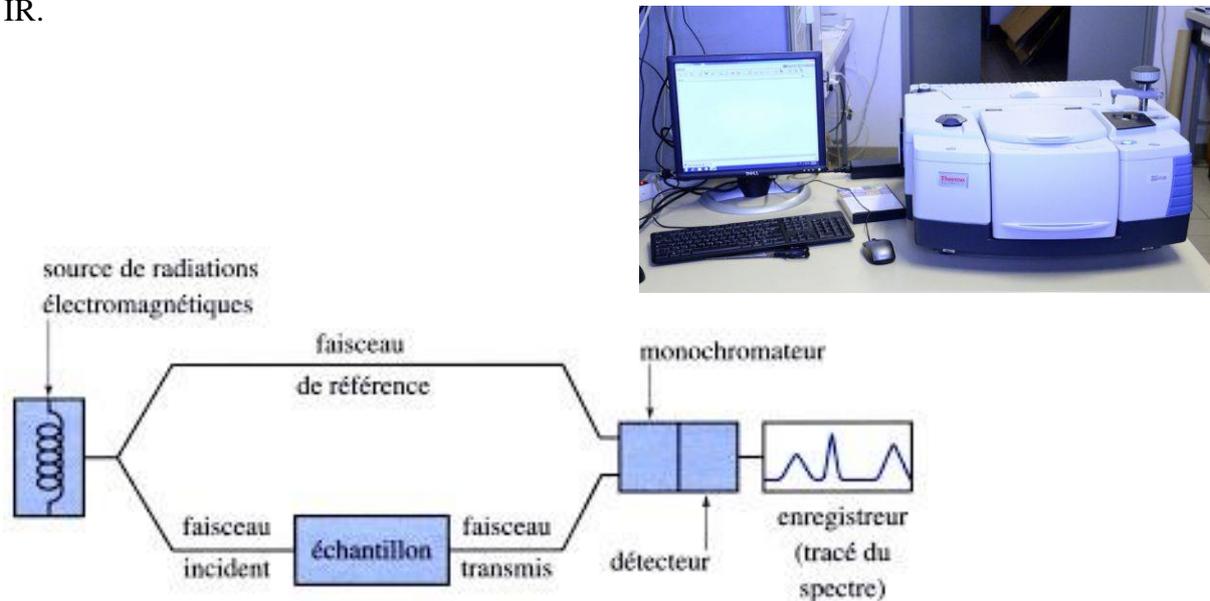
**1. La source lumineuse:** La plupart des appareils de spectroscopie infrarouge sont équipés de sources thermiques. Dans le proche infrarouge, on utilise des lampes à halogènes avec un filament de tungstène. Dans le moyen infrarouge, on utilise généralement une source Globar à base de carbure de silicium (SiC). Dans l'infrarouge lointain, on utilise des lampes en quartz à vapeur de mercure sous haute pression.

**2. Porte échantillon.**

**3. Le monochromateur:** pour disperser la lumière incidente en radiation monochromatique (des  $\lambda$  séparées), le matériau utilisé doit être transparent dans cette plage d'étude.

**4. Le détecteur:** la détection du signal a lieu par conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de températures et les transforme en variations d'intensité.

**5. Enregistreur:** Enregistrement des spectres IR.



**Figure 8:** Appareil de spectroscopie infrarouge

## 8. Application

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique qui permet d'étudier la composition chimique d'un échantillon en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par cet échantillon. La spectroscopie IR est une technique non destructive, rapide et facile à utiliser, ce qui en fait une méthode d'analyse très populaire dans de nombreux domaines, notamment :

- L'analyse qualitative: la spectroscopie IR est la méthode la plus courante pour l'identification qualitative des substances. En effet, chaque type de liaison chimique a une fréquence d'absorption caractéristique dans le domaine infrarouge. Ainsi, en mesurant le spectre d'absorption d'un échantillon, il est possible d'identifier les différents types de liaisons chimiques présentes dans cet échantillon.
- L'analyse quantitative: la spectroscopie IR peut également être utilisée pour l'analyse quantitative des substances. En effet, l'intensité de l'absorption de la lumière infrarouge par un échantillon est proportionnelle à la concentration de la substance absorbante. Ainsi, en mesurant l'intensité de l'absorption de la lumière infrarouge par un échantillon, il est possible de déterminer la concentration d'une substance dans cet échantillon.

- Le contrôle qualité: la spectroscopie IR est largement utilisée dans le contrôle qualité des produits. En effet, elle permet de détecter rapidement et facilement les impuretés ou les défauts dans les produits.
- La recherche: la spectroscopie IR est une technique importante en recherche. Elle est utilisée pour étudier la structure et les propriétés des matériaux, ainsi que pour le développement de nouveaux produits.

Voici quelques applications détaillées de la spectroscopie IR dans différents domaines:

#### Dans l'industrie:

- L'industrie chimique: la spectroscopie IR est utilisée pour l'identification et la caractérisation des produits chimiques, ainsi que pour le contrôle de la qualité des produits chimiques.
- L'industrie pharmaceutique: la spectroscopie IR est utilisée pour l'identification et la caractérisation des médicaments, ainsi que pour le contrôle de la qualité des médicaments.
- L'industrie alimentaire: la spectroscopie IR est utilisée pour l'identification et la caractérisation des aliments, ainsi que pour le contrôle de la qualité des aliments.
- L'industrie des matériaux: la spectroscopie IR est utilisée pour l'identification et la caractérisation des matériaux, ainsi que pour le contrôle de la qualité des matériaux.

#### Dans la recherche

- La chimie: la spectroscopie IR est utilisée pour étudier la structure et les propriétés des molécules, ainsi que pour le développement de nouveaux produits chimiques.
- La physique: la spectroscopie IR est utilisée pour étudier la structure et les propriétés des matériaux, ainsi que pour la spectroscopie astronomique.
- La biologie: la spectroscopie IR est utilisée pour étudier la structure et les propriétés des biomolécules, ainsi que pour le diagnostic médical.

## **9. Conclusion**

La spectroscopie IR nous permet d'étudier les rayonnements électromagnétique IR absorbé par une substance ou une molécule. Cette absorption d'énergie provoque des vibrations moléculaires selon différents modes, chaque mode de vibrations correspond à un nombre d'ondes et chaque nombre d'onde caractérise une liaison ou un groupement fonctionnel bien définie.

L'analyse infrarouge est très rapide, peu coûteuse, relativement peu gourmande en échantillon, cette analyse possède tout de même quelques limites. Par exemple, si le but est

d'identifier une molécule, il est nécessaire que le produit analyser soit le plus pur possible, ce qui n'est pas toujours facile à obtenir, surtout dans des quantités suffisantes.