

Spectroscopie Infrarouge

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. 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).

1. Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des microondes. Le domaine infrarouge s'étend de 12500 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . Il est divisé en 3 catégories (Fig.01):

- Le proche infrarouge : $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.
- Le moyen infrarouge : $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.
- Le lointain infrarouge : $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

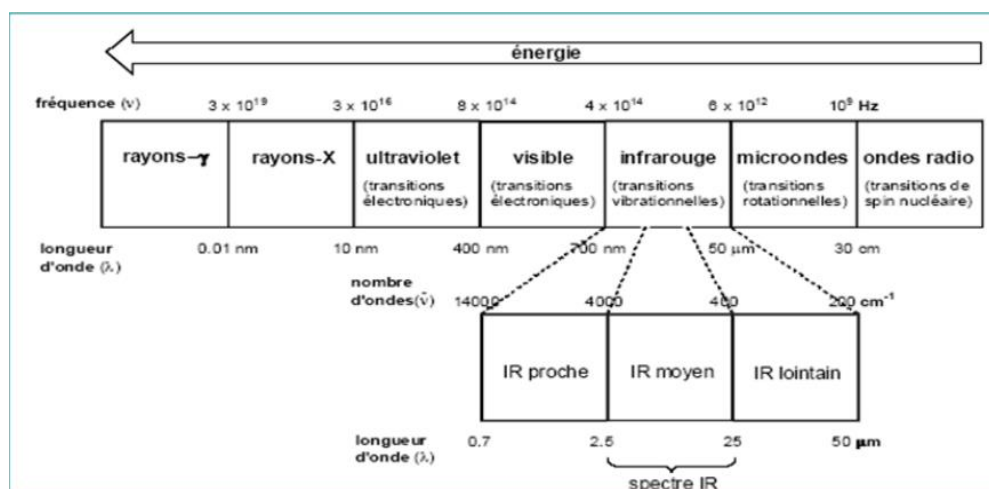


Figure 01. Spectre électromagnétique : spectre IR.

2. Principe

La spectrophotométrie Infra-Rouge (IR) ressemble dans son principe à celle de l'UV/VIS, la différence se situe aux niveaux d'énergies sollicités par elle. Dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de l'UV/visible, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique (OM) ou d'une OA (Orbitale Atomique) de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie IR, le rayonnement émis par

la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions vibrationnelles. Ce qui va donc conduire à des mouvements de vibration au sein de la molécule.

3. a/ Grandeurs caractéristiques du rayonnement

La fréquence est exprimée à travers deux grandeurs :

✚ Longueur d'onde λ : $\lambda = c/\nu$

✚ Nombres d'onde σ : $\sigma = 1/\lambda$; ν (fréquence) = $c/\lambda \rightarrow \nu = c \cdot 1/\lambda \rightarrow \nu = c \cdot \sigma$
 $\sigma = \nu/c$

3. b/ Grandeurs caractéristiques de l'énergie absorbée

✚ Transmittance T

$$T = I_{transmise} / I_{incidente}$$

S'exprime en % : $T = 100\%$: le rayonnement n'est pas du tout absorbé.

$T = 0\%$: la totalité du rayonnement est absorbé

✚ Absorbance A

$$A = -\log(T) = \log(I_{incidente} / I_{transmise})$$

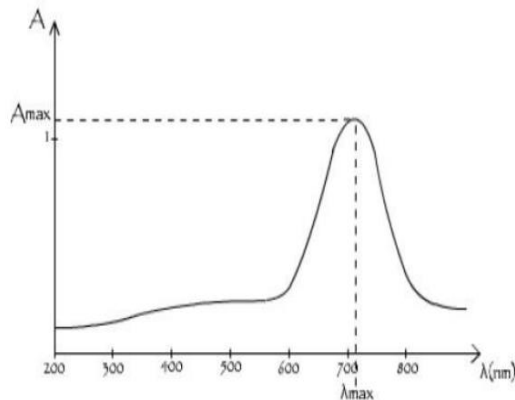
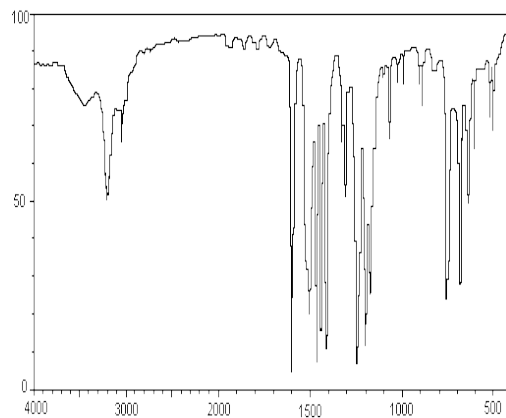
Sans unité :

$A = 0$: le rayonnement n'est pas du tout absorbé.

3. c/ Présentation de spectres

Il existe deux présentations de spectres qui sont équivalentes :

- L'absorbance en fonction de la longueur d'onde $A = f(\lambda)$ (Fig.02);
- La transmittance en fonction du nombre d'onde $T = f(\sigma)$ (Fig.03).

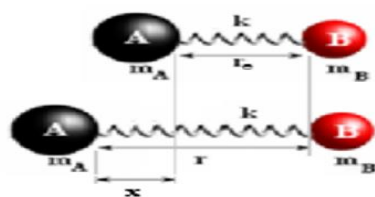
Figure 02. $A = f(\lambda)$ pour la spectroscopie UV-visible.Figure 03. $T = f(\sigma)$ pour la spectroscopie IR.

4. Types de vibration : Il existe plusieurs modes de vibration selon la molécule :

➤ **Molécule diatomique**

Les molécules diatomiques (H-Cl, N-H, C-H, H-H...), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant (contraction) et s'éloignant l'un de l'autre (élongation) : c'est la vibration de valence (vibration d'élongation = d'allongement) (stretching).

On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique.



○ **La loi de Hooke**

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Avec : μ : masse réduite.

K : est la constante de force de la liaison. K augmente= liaison forte, K diminue= liaison faible.

m_1 et m_2 : masse atomiques des atomes A et B respectivement.

A cette pulsation correspondent une fréquence ν et un nombre d'onde σ tels que :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le **nombre d'onde** :

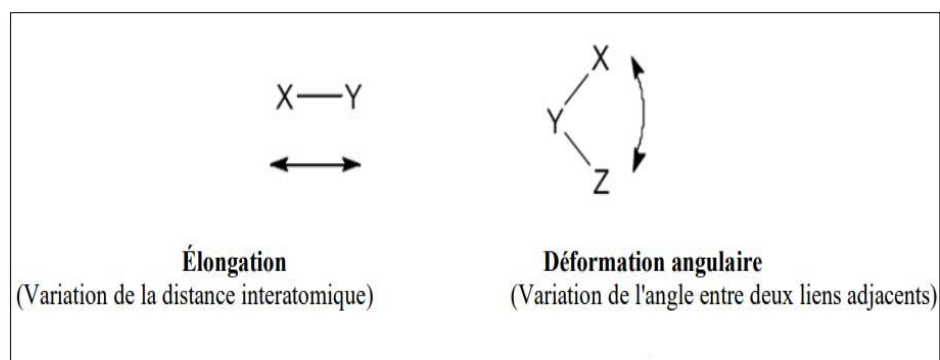
Il dépend de : - la masse réduite μ de 2 atomes A et B.

-la constante de force de la liaison (K).

➤ Molécule polyatomique

L'absorption du rayonnement IR par une molécule polyatomique correspond à deux types principaux de vibration :

- vibration de valence ou d'élongation.
- vibration de déformation.



1. Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) (Stretching) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison (variation de la longueur de la liaison chimique).

Ce mouvement implique une variation de la distance symétrique (ν_s) : vibration avec conservation de la symétrie moléculaire. asymétrique (ν_{as}) : vibration avec perte d'un ou

plusieurs éléments de symétrie de la molécule exige plus d'énergie (Voire la figure ci-dessous).

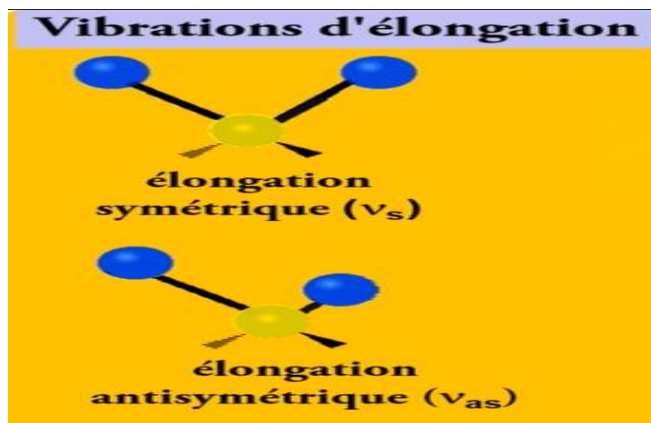


Figure 04. Mode de vibration d'élongation : symétrique (V_s) et antisymétrique (V_{as}).

2. **Une vibration de déformation (bending) :** les molécules polyatomiques, 3 atomes et plus, vibrent par déformation angulaire, c'est-à-dire une modification de l'angle de liaison entre les atomes. Ce type de vibration nécessite une faible énergie en comparant avec celui d'élongation. Il existe des vibrations par déformation dans le plan et hors plan. (symétrique et asymétrique) (Figure 05).

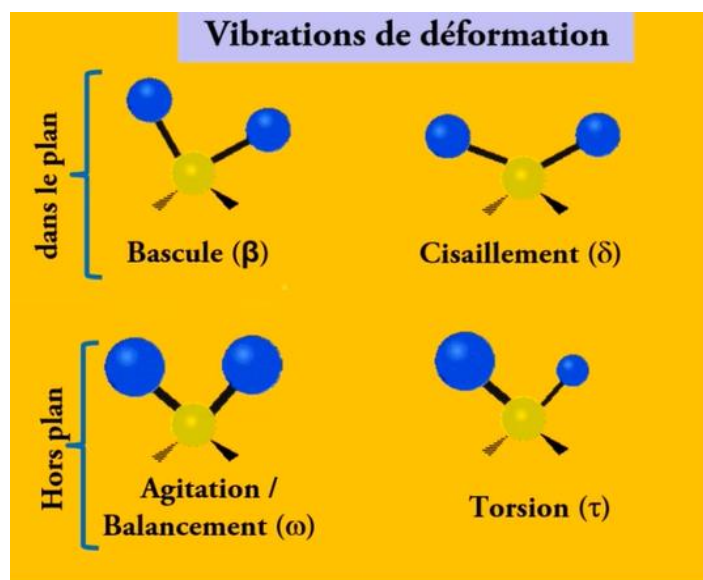


Figure 05. Modes de vibration de déformation (dans le plan et hors plan).

5. Instrumentation et Echantillonnage :

5.1. 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 λ 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 (des bandes IR).

❖ Préparation de l'échantillon

Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux.

Suivant l'état physique de l'échantillon, les différentes techniques sont :

- Cas des gaz : l'échantillon va être emprisonné dans une cuve de chlorure de potassium (KCl) ;
- Cas des liquides : l'échantillon peut être pur ou en solution préparé dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄). Une goutte d'échantillon est mise entre deux disques de NaCl ou de KBr et écrasée modérément pour en faire un film (Figure 06);



Figure 06. Cellule liquide.

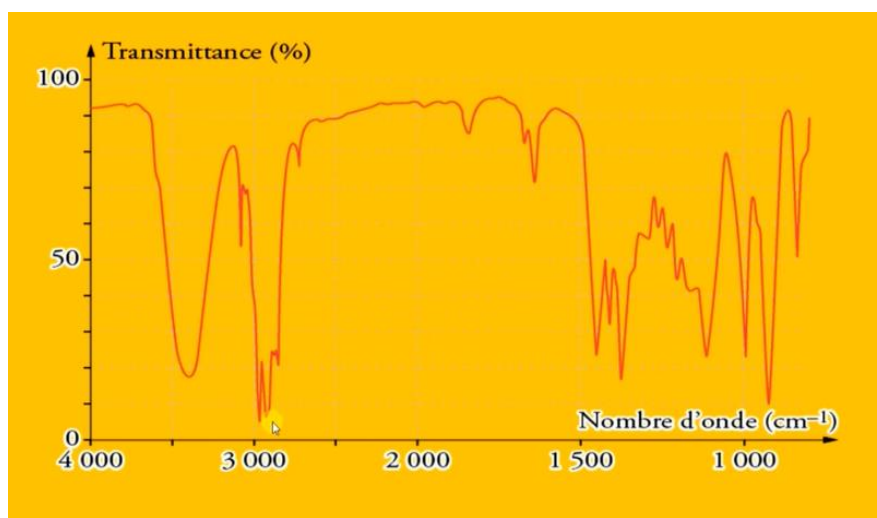
- Cas des solides : Les spectres IR des composés solides sont souvent obtenus en mélangeant et en broyant très finement un petit échantillon de la substance avec du bromure de potassium (KBr) pur spécialement séché, dans un petit mortier en agate. Ce mélange est ensuite comprimé dans un moule sous une pression de 5 à 8t/cm² avec une presse manuelle. La pastille obtenue est placée dans le faisceau infrarouge (Figure suivante).



Figure 07. Fabrication des pastilles de KBr.

7. Etude des spectres I.R : Les spectres I.R se présente comme suit :

- 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 cm⁻¹.



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 existe deux zones principales (Figure 08) dans un spectre IR : Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1500 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 (valeur minimales de T)

- Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1500 cm^{-1} , appelée « **empreinte digitale** » que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité et n'est exploitable que par comparaison avec un spectre de référence.

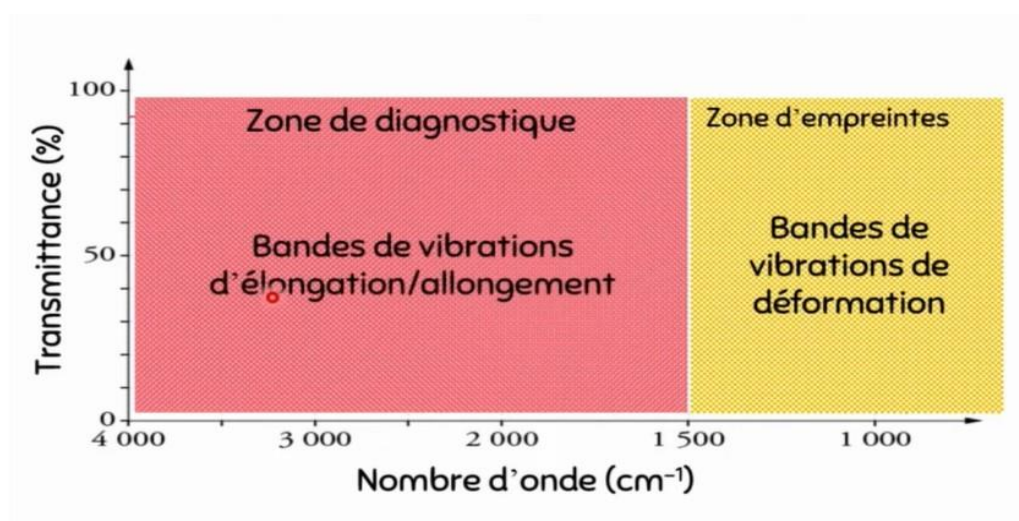


Figure 08. Méthode d'interprétation d'un spectre IR.

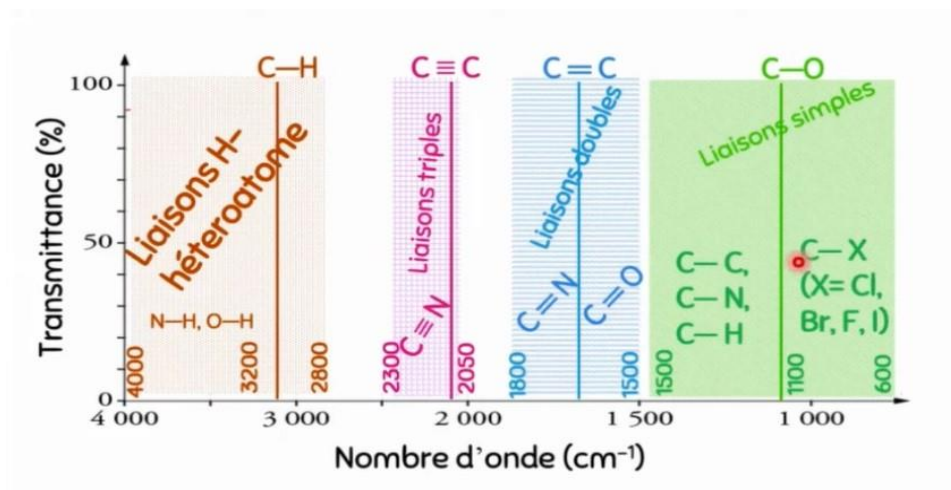


Figure 09. Comment analyser un spectre IR.

8. Application

L'utilisation de cette technique s'est largement répandue dans un grand nombre d'industries donnant lieu à des applications analytiques très diverses : industrie agroalimentaire, industrie pharmaceutique, domaines des matériaux (polymères...), industrie pétrolière, industrie textile...

L'étude d'un spectre I.R permet :

- ✓ D'identifier un composé inconnu ou, ses groupes fonctionnels
- ✓ Vérifier la pureté d'un produit connu, par l'absence de bande signalant la présence de composé étrangers.
- ✓ De suivre un processus réactionnel en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques de certains groupes fonctionnels.

Références**Livres**

- 1) Svanberg, S. (2012). *Atomic and molecular spectroscopy: basic aspects and practical applications* (Vol. 6). Springer Science & Business Media.
- 2) Perkampus, H. H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.
- 3) Clark, B. J., Frost, T., & Russell, M. A. (Eds.). (1993). *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling*(Vol. 4). Springer Science & Business Media.
- 4) Silverstein, R. M. (2016). *Identification spectrométrique de composés organiques*.
- 5) Atkins, P. W., Jones, L., & Laverman, L. (2017). *Principes de chimie*. De Boeck Supérieur.
- 6) Biémont, É. (2008). *Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Supérieur.

Sites internet

- 1) https://mysite.science.uottawa.ca/jkeillor/English/Teaching_files/Spectroscopie.pdf
- 2) <https://fr.khanacademy.org/science/organic-chemistry/spectroscopy-jay/infrared-spectroscopy-theory/v/symmetric-and-asymmetric-stretching>
- 3) <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir>
- 4) <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>