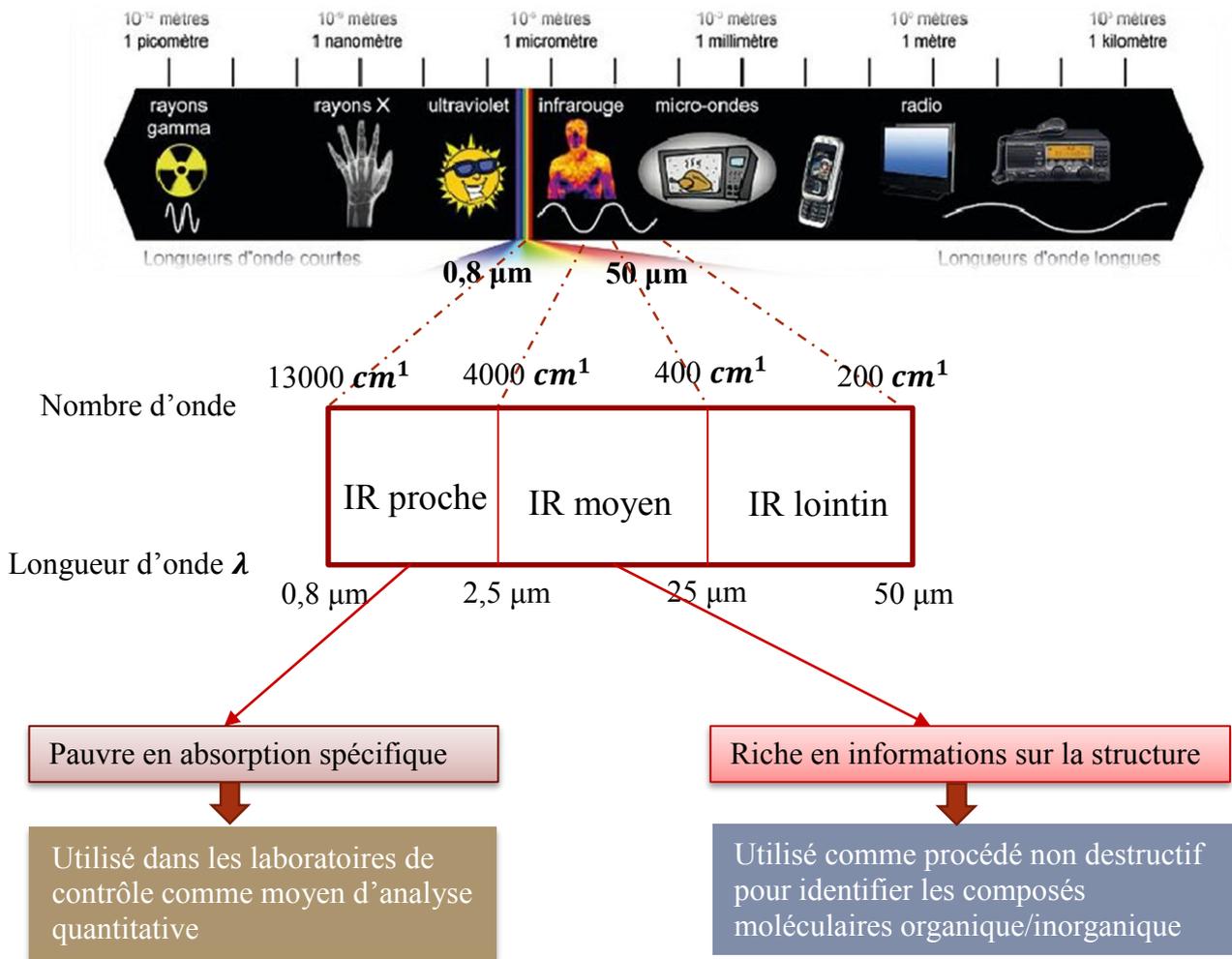


# SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE

## 1- Généralité :

L'infrarouge met à profit la plage des radiations entre **0,8-50  $\mu\text{m}$** , Pour identifier / doser des composés par procédés basés sur l'absorption/ réflexion de la lumière par l'échantillon.

Cette bande spectrale est divisée en 3 parties : **Proche IR, Moyen IR, Lointin IR**



L'énergie IR induit des transitions **roto-vibrationnelles** mais insuffisante pour provoquer des transitions électroniques

Energie  $\approx 1 \text{ K cal}$

Niveaux **vibrationnels** et **rotationnels**

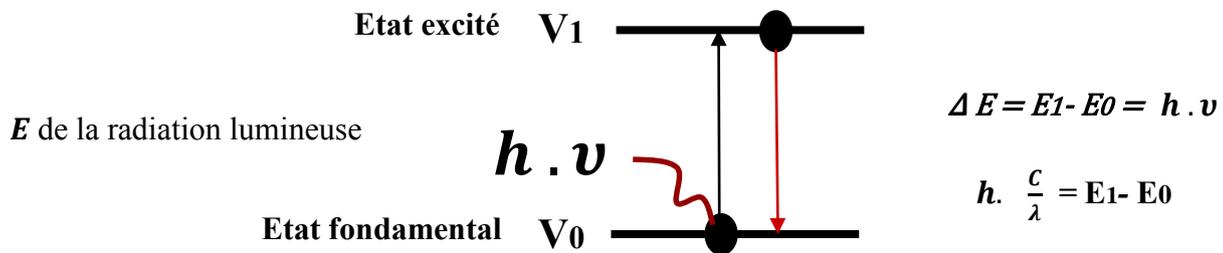
La spectroscopie infrarouge étudie les mouvements **vibrationnels** et **rotationnels** des **molécules**

## 2- Principe :

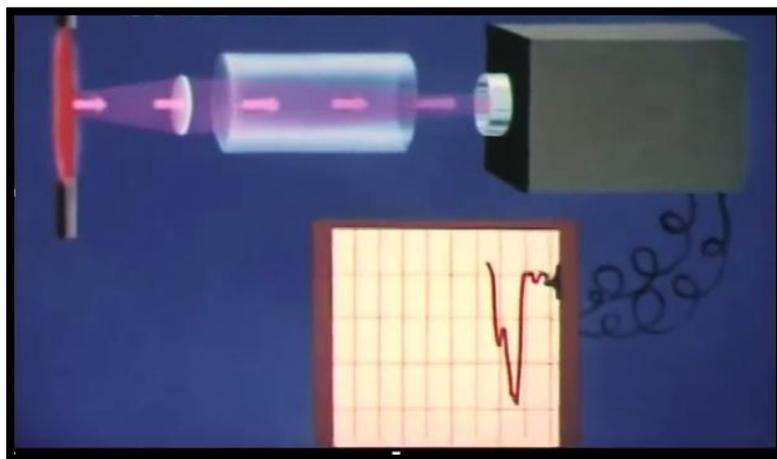
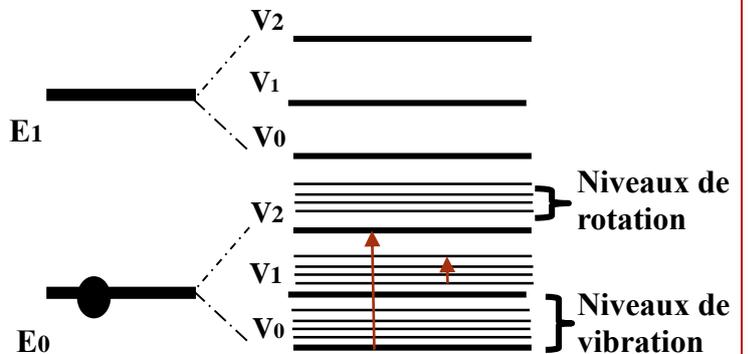
L'échantillon est soumis à une radiation ( $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la **fréquence de résonance** de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations.

L'état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.



Puisque  $E_v > E_r$ , la lumière excitatrice provoquera pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une **bande d'absorption caractéristique de la molécule ou d'un groupement de la molécule**



### 3- Modes de vibration :

#### Vibration de déformation

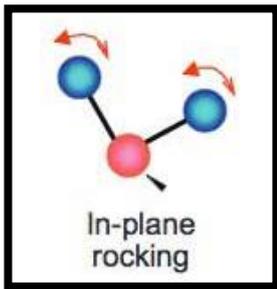
Variation de l'angle de liaison

Pour un système à trois atomes non alignés

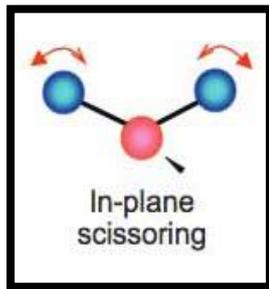
4 modes de vibrations de déformation

Dans le plan

Rotation

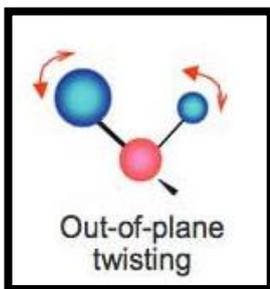


Cisaillement

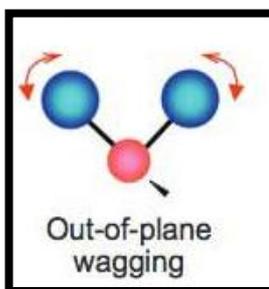


Hors du plan

Torsion



Balancement

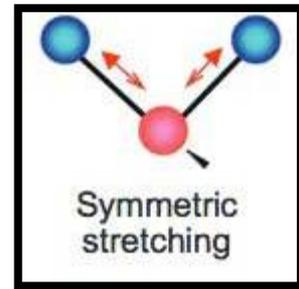


#### Vibration de valence « Elongation »

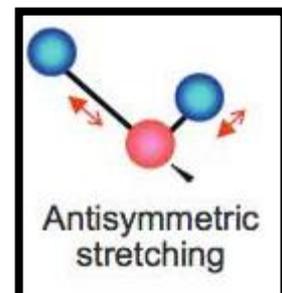
La vibration de la molécule le long de la liaison  
(modification des distances interatomiques)

2 modes de vibrations d'allongement

vibration symétrique



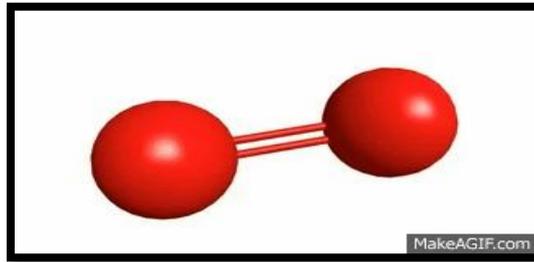
vibration antisymétrique



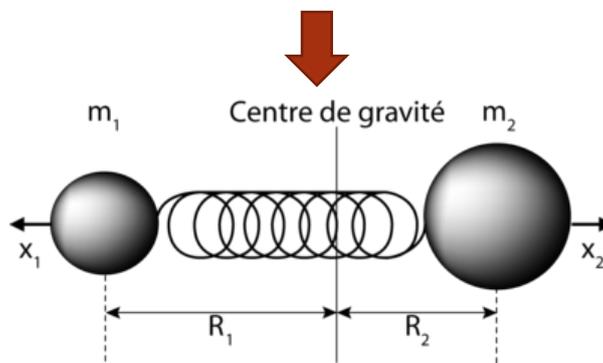
### 3-1. Vibration de valence :

#### 3-1.1. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles :

Pour étudier les modes de vibrations longitudinales d'une molécule diatomique A – B

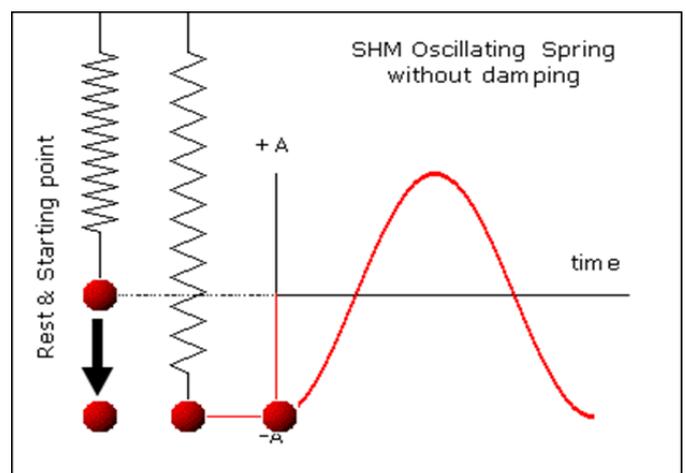


On assimile la liaison entre les deux atomes à un ressort de raideur K, On désignera par (m1/m2) les masses respectives des atomes A-B



Si on les écarte puis qu'on les relâche, elle s'oscillent à une **fréquence v** en fonction de la **constante de raideur K** de ressort et des **masses(m1 /m2)**

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



Fréquence de vibration d'élongation

Règle de Hooke

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Masse réduite

K est la constante de force  $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$

(g) 
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Elle est caractéristique de la molécule dont elle mesure la force de la liaison interatomique



$m_i$  = la masse de chaque atome i

$m_i$  = la masse molaire de l'atome i /  $6,023 \cdot 10^{23}$

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

$$\nu = C \cdot \bar{\nu} \quad \longrightarrow \quad \bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

C : la vitesse de la lumière dans le vide

3-1.2. Facteurs influents sur la vibration :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

3-1.2.1. Influence de la constante de force de liaison K

Plus les molécules sont liées  $\longleftrightarrow$  Plus le nombre d'onde observé sera important

K dépend



Nombre de liaison

Degré d'hybridation

Longueur de liaison

Liaison hydrogène

La conjugaison

✓ **Nombre de liaison :**

K est sensiblement proportionnel aux nombres de liaisons (force de liaison)

Les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples auront une constante de force plus élevée

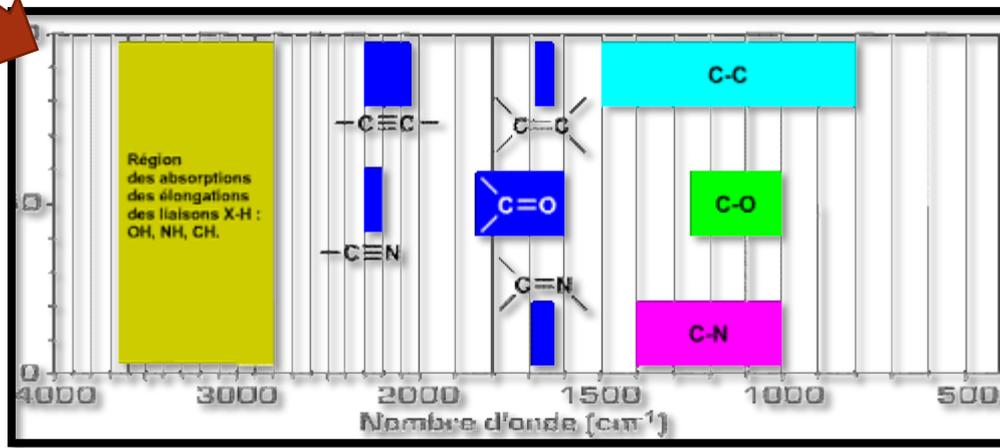
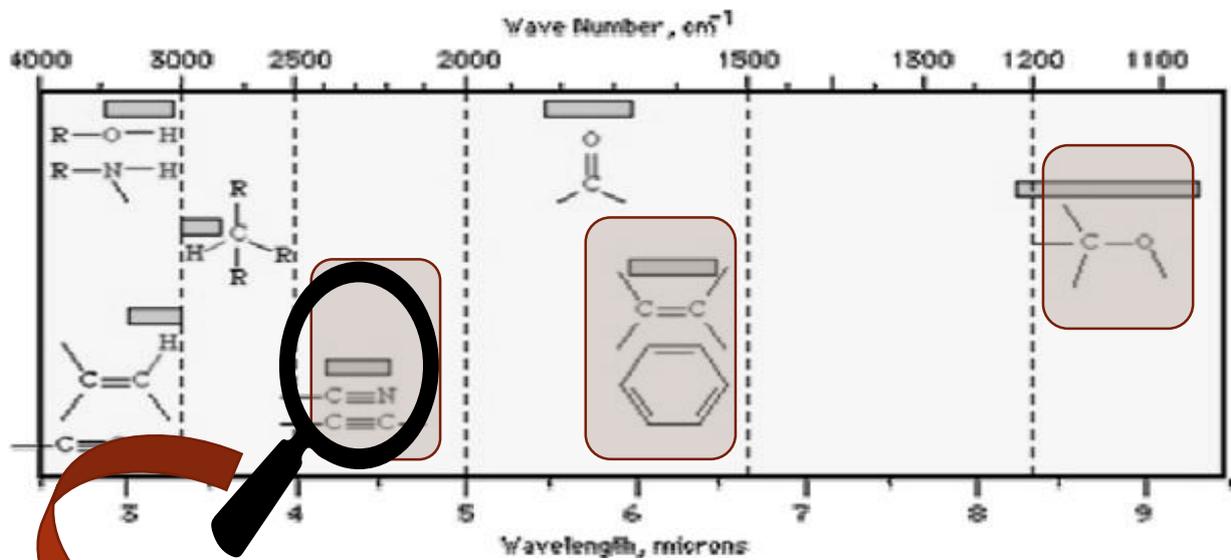


La vibration des **liaisons** triple s'effectue à un **nombre d'onde plus élevé**

Ex: liaisons multiples

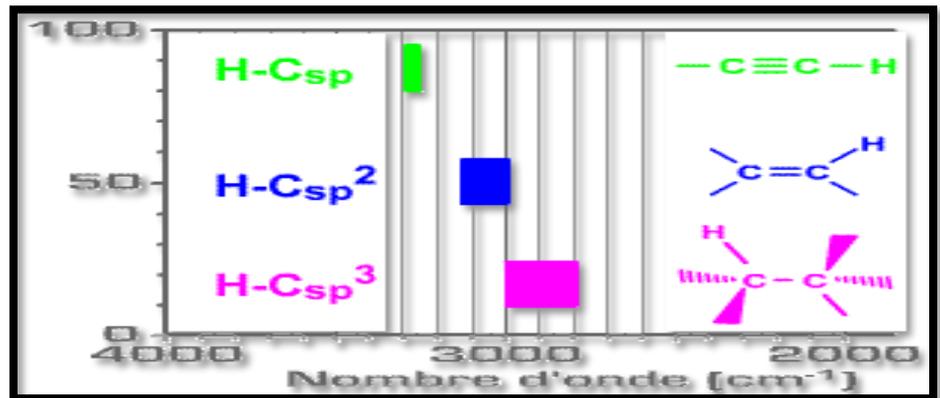
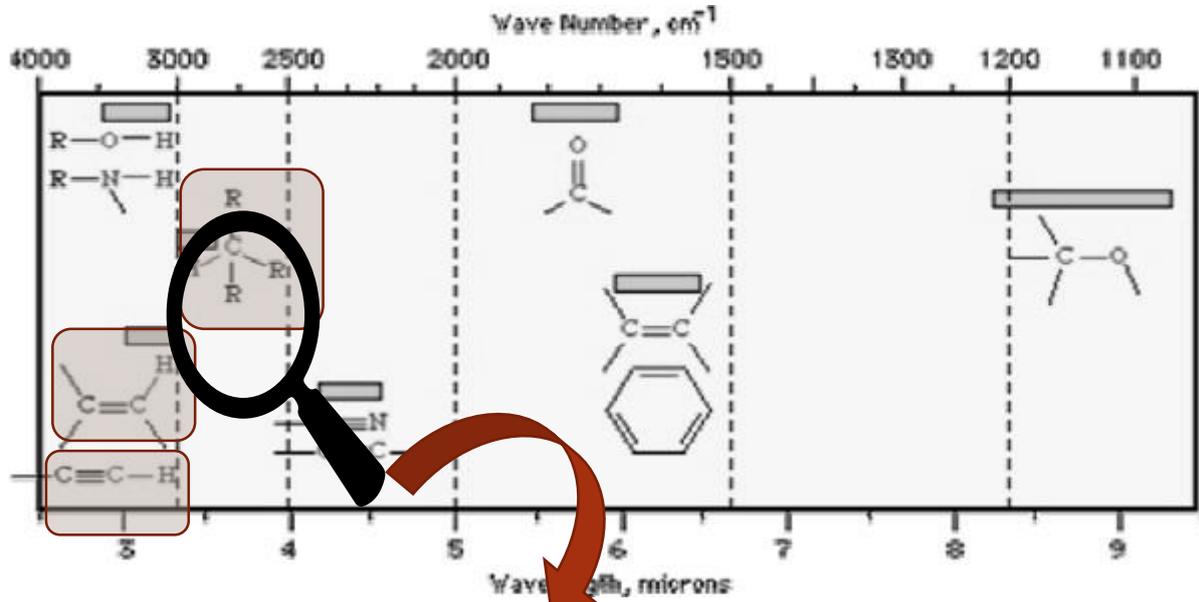
| liaisons    | k                        | $\bar{\nu}$               |
|-------------|--------------------------|---------------------------|
| $C\equiv C$ | $15 \cdot 10^5$ dynes/cm | $2250\text{cm}^{-1}$      |
| $C=C$       | $10 \cdot 10^5$ dynes/cm | $1700\text{cm}^{-1}$      |
| $C-C$       | $5 \cdot 10^5$ dynes/cm  | $1000-1260\text{cm}^{-1}$ |

K ↑



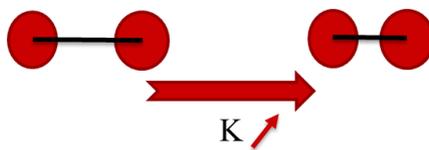
✓ Degré d'hybridation :

La liaison C-H, où le carbone est au degré d'hybridation  $sp$  (triple liaison), vibre aux nombres d'ondes les plus élevés

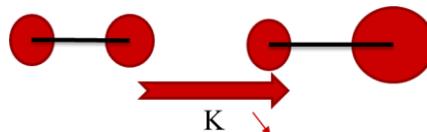


✓ Longueur de liaison

La force d'attraction est d'autant plus grande que la distance entre les centres des atomes est plus faible



Plus un des atomes est gros → Moins la constante de rappel est importante



Ex : la liaison **-SH** vibre à un nombre d'ondes beaucoup plus bas que la liaison **-OH**

✓ **Liaison hydrogène**

La liaison hydrogène réalisée entre un **hydroxyle** et un **carbonyle** → Affaiblissement de la liaison hétéroatome – hydrogène → Déplacement vers les faibles nombres d'onde

Comme par exemple l'alcool : OH → **Dans une solution diluée : OH= 3600cm<sup>-1</sup>**

**Dans une solution concentrée : OH= 3300cm<sup>-1</sup>**



La liaison hydrogène provoque l'affaiblissement de la valeur de K

✓ **La conjugaison**

La conjugaison de liaisons, éthyléniques par exemple, entraîne une délocalisation des électrons π → Déplacement vers les faibles nombres d'onde

Ex : Les vibrations des liaisons carbonées des **cycles aromatiques**, qui correspondent à un nombre d'ondes voisin de 1500 cm<sup>-1</sup> donc **plus bas** que les doubles liaisons **éthyléniques** qui absorbent au-dessus de 1 600 cm<sup>-1</sup>

**3-1.2.2. Influence de la masse réduite**

Plus la masse de l'un au moins des atomes deviennent grande → Plus le nombre d'onde se déplace vers des valeurs faibles

| <i>Liaison</i> | <i>Nombre d'onde (en cm<sup>-1</sup>)</i> |
|----------------|---|
| >C—H           | 3 300 — 2 800                             |
| >C—F           | 1 400 — 1 000                             |
| >C—O—          | 1 300 — 1 050                             |
| >C—N           | 1 360 — 1 050                             |
| >C—Cl <        | 800 — 600                                 |
| >C—S—          | 800 — 600                                 |
| >C—P <         | 750 — 650                                 |
| >C—Br          | 650 — 550                                 |
| >C—I           | 600 — 500                                 |



Un groupement hydrogène vibre au nombre d'onde les plus élevés

### 3-1.3. Nombre de Vibration d'une molécule à n atomes :

Le nombre de mode de vibration d'une molécule dépend du nombre d'atome



Nombre de liaison

Une molécule formée de N atomes possède **3N degrés de liberté**, parmi eux :



3 représentent la translation de la molécule dans son ensemble ( le long des 3 axes du repère x,y z)



2 / 3 autres définissent la rotation de la molécule autour de chacun de ces axes



Translation



Rotation

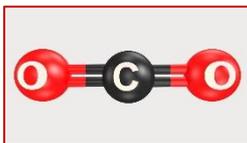


**Linéaire** :  $3n - 5$  (2 degrés de rotations)

**Non linéaire** :  $3n - 6$  ( 3 degrés de rotations)



Exemple :Le dioxyde de carbone

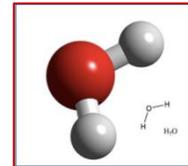


Linéaire à 3 atome

$$3n - 5 = 3(3) - 5 = 4 \text{ possibilités}$$

- ✓ vibration symétrique
- ✓ vibration antisymétrique
- ✓ Cisaillement
- ✓ Balancement

Exemple : La molécule d'eau



non linéaire à 3 atomes

$$3n - 6 = 3(3) - 6 = 3 \text{ possibilités}$$

- ✓ vibration symétrique
- ✓ vibration antisymétrique
- ✓ Cisaillement

# INTERPRÉTATION DES SPECTRES INFRAROUGE

---



#### 4- Spectre d'absorption infrarouge :

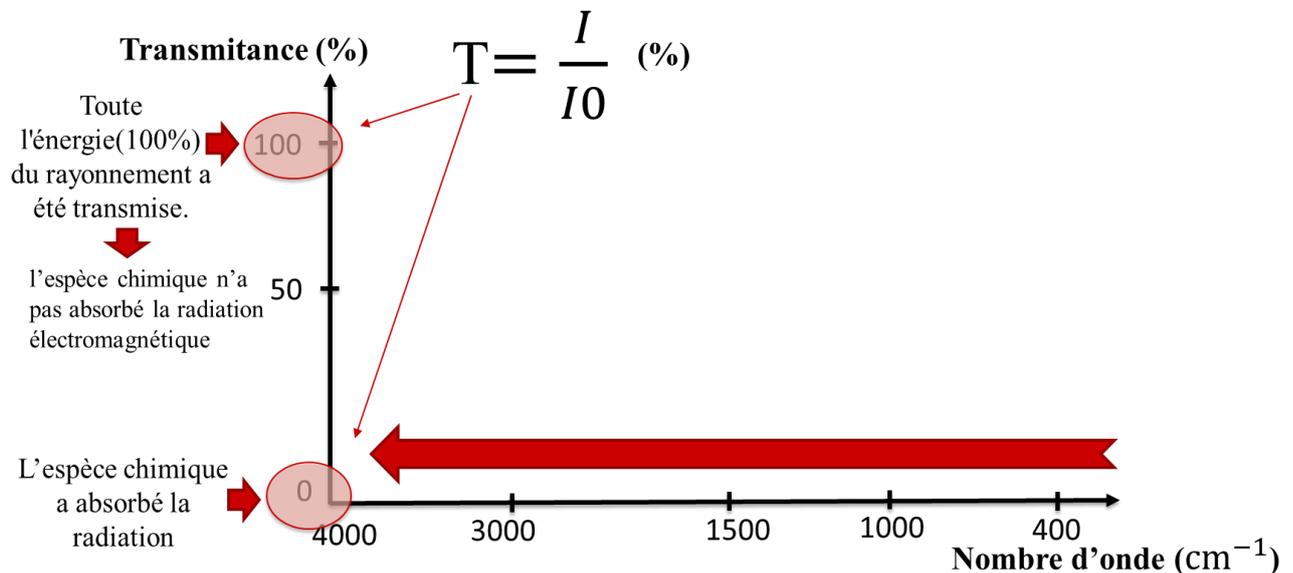
L'expérience est la même que celle de l'UV-Visible, sauf qu'on ne va pas tracer l'absorption en fonction de la longueur d'onde, Mais on va utiliser la **transmittance** en fonction du **nombre d'onde**.

La transmittance évalue en pourcentage le rapport entre l'intensité sortante sur l'intensité entrante (exprimé en pourcentage).

On va avoir les 2 cas extrême :

- ✓ Si on trouve pour une longueur d'onde (nombre d'onde) donnée une **transmittance de 100 %** cela veut dire que toute l'énergie du rayonnement a été transmise. donc l'espèce chimique n'a pas absorbé la radiation électromagnétique
- ✓ Si **T ≈ 0** cela veut dire que la radiation n'est pas passée, elle n'est pas transmise et donc l'espèce chimique a absorbé la radiation.

L'axe des abscisses n'est pas graduer du gauche à la droite, mais de la droite en gauche



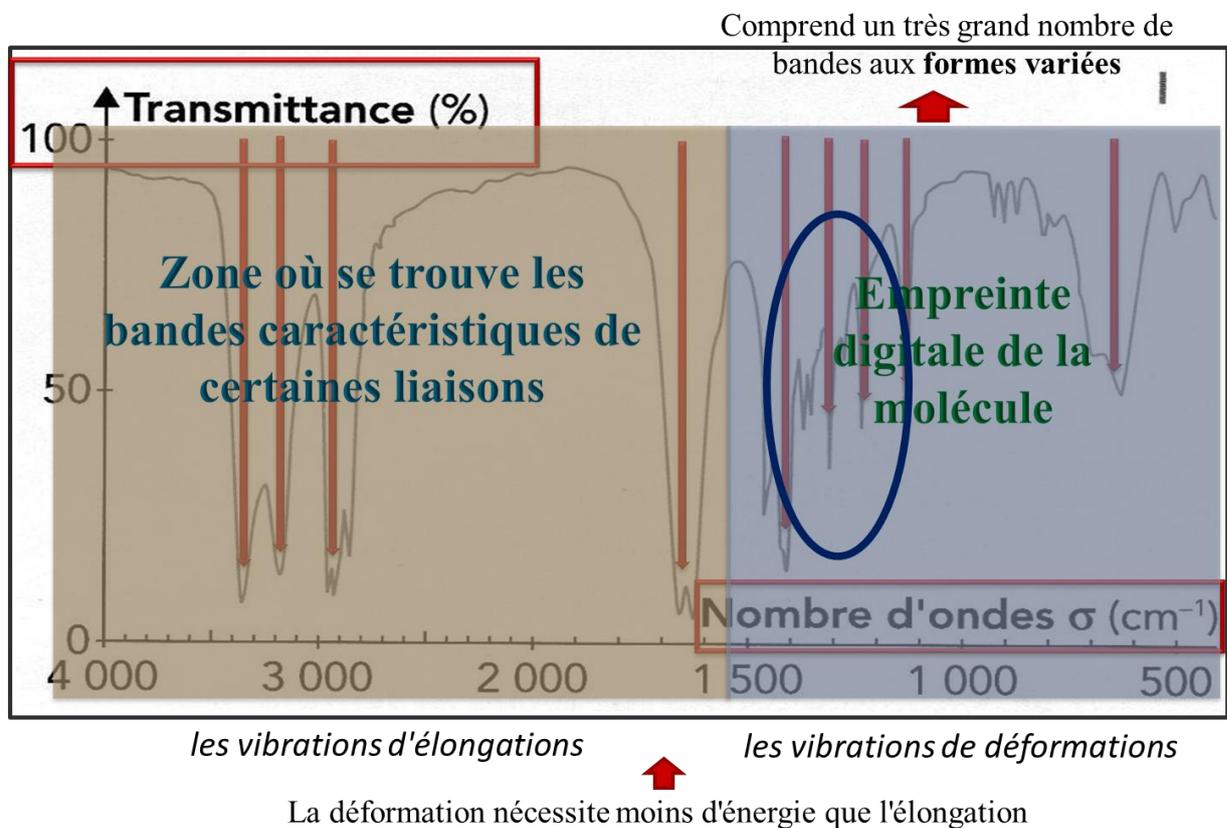
Un spectre IR est composé de 2 régions :

- ✓ La **section de droite** ( $<1500\text{ cm}^{-1}$ ) est appelée "**empreinte digitale**" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées.

Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux mêmes positions et intensités relatives), vous pouvez conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé.

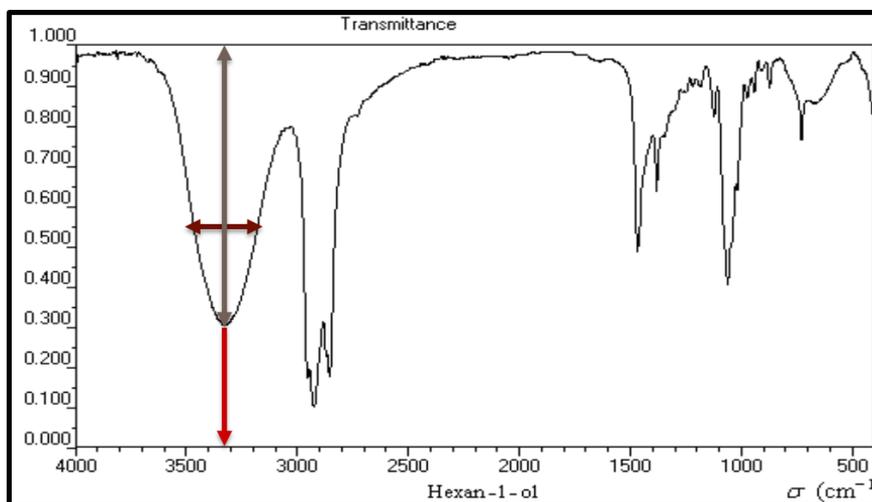
Le nombre important de bandes rend cependant l'analyse de cette section passablement ardue. De plus la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle peu d'information structurale. Vous pouvez donc, **initialement, ignorer le côté droit** du spectre et **concentrer votre analyse sur le côté gauche**.

- ✓ La **section de gauche** ( $>1500\text{ cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels**. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, CC, CN et NO<sub>2</sub> est généralement évidente et procure de l'information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région.

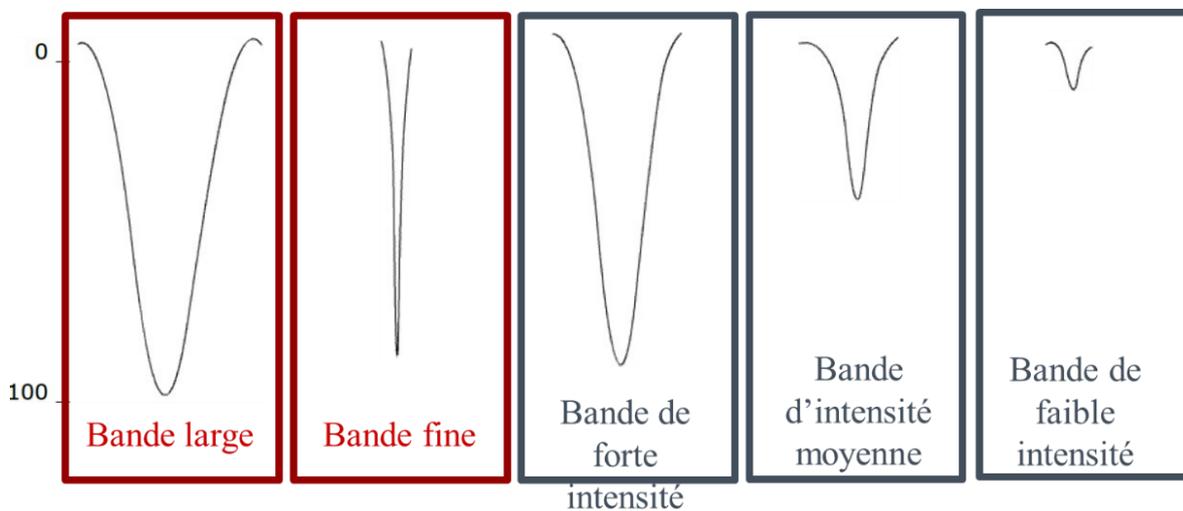


Une bande d'absorption infrarouge est caractérisée par :

- La valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance
- Son intensité : forte, moyenne ou faible
- Sa largeur : large ou étroite



Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. On utilisera les abréviations suivantes :

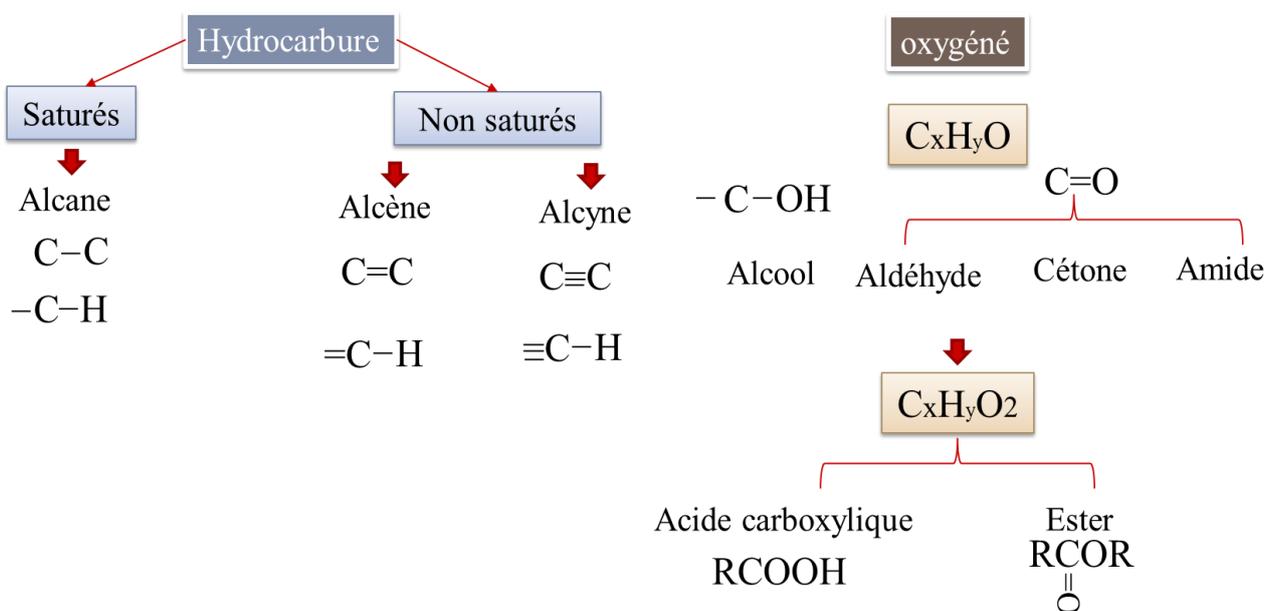


On utilise une table donnant les nombres d'ondes des vibrations de valence (vibrations se produisant le long des liaisons) ou de déformation des principales fonctions chimiques et l'on essaie :

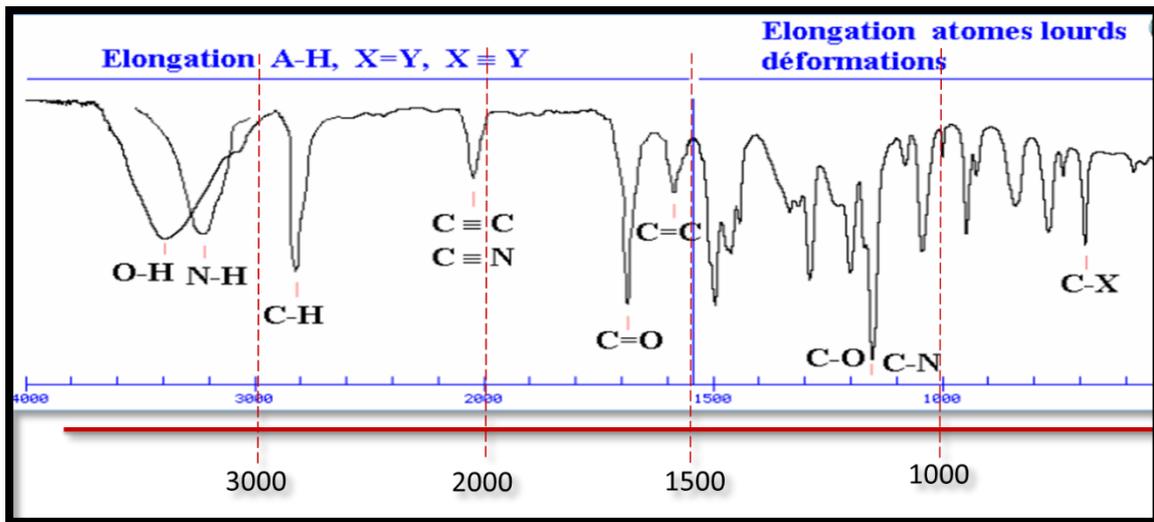
- ✓ D'abord de repérer le ou les groupements fonctionnels de la molécule : alcool, aldéhyde, acide...
- ✓ Puis d'autres détails : les carbones  $sp^3$  ou  $sp^2$ , éventuellement aromatiques...

| Famille            | Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) | Intensité de la bande | Attribution          |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Alcane             | 3000 - 2850                 | Forte                 | C-H Elongation       |
|                    | 1480 - 1350                 | Variable              | C-H Déformation      |
| Alcène             | 3100 - 3010                 | Moyenne               | =C-H Elongation      |
|                    | 1000 - 675                  | Forte                 | =C-H Déformation     |
|                    | 1680 - 1620                 | Variable              | C=C Elongation       |
| Alcool             | 3600 - 3200                 | F - Large             | O-H lié Elongation   |
|                    | 3700 - 3500                 | F - pic               | O-H libre Elongation |
|                    | 1150 - 1050                 | F                     | C-O Elongation       |
| Cétone             | 1725 - 1720                 | Forte                 | C=O Elongation       |
| Aldéhyde           | 2850 - 2820 et 2750 - 2720  | M, 2 pics             | =C-H Elongation      |
|                    | 1740 - 1720                 | Forte                 | C=O Elongation       |
| Acide carboxylique | 3300 - 2500                 | F, très large         | O-H Elongation       |
|                    | 1725 - 1700                 | Forte                 | C=O Elongation       |
|                    | 1320 - 1210                 | Forte                 | C-O Elongation       |
| Amine primaire     | 3400 et 3200                | Faibles               | N-H Elongation       |
| Amide primaire     | 3400 et 3200                | Moyennes              | N-H Elongation       |
|                    | 1700                        | Forte                 | C=O Elongation       |

Les principaux groupements fonctionnels

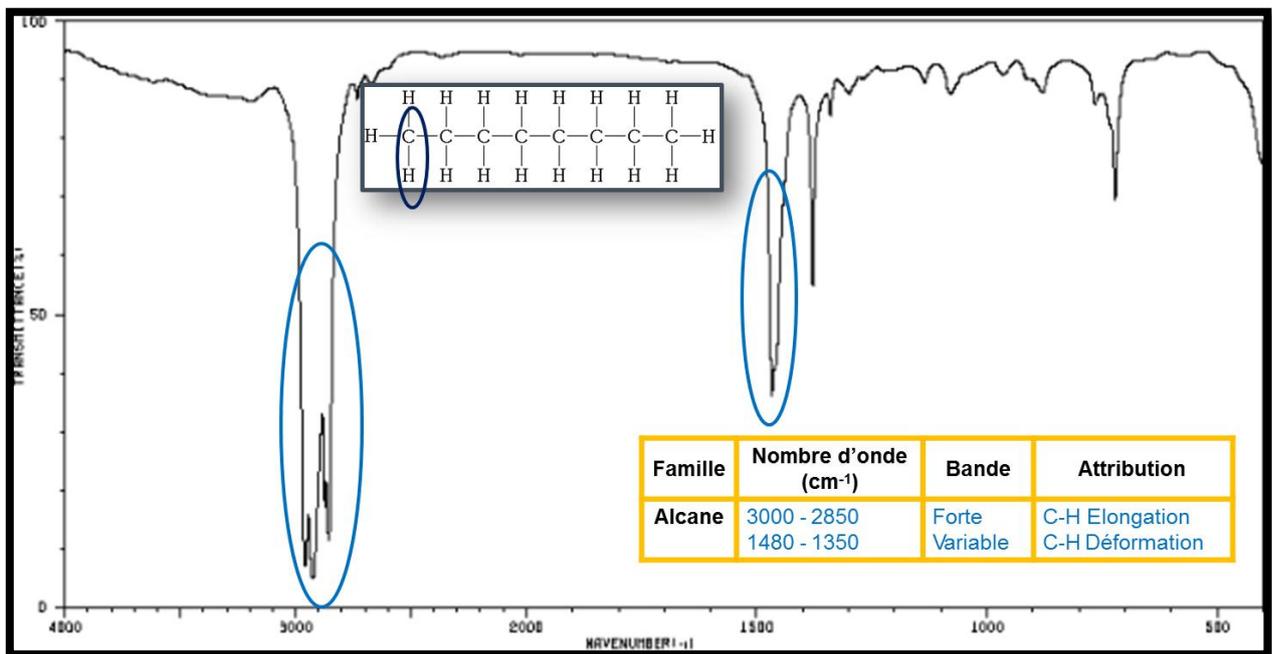


### 4-1. Méthode d'étude d'un spectre I.R :



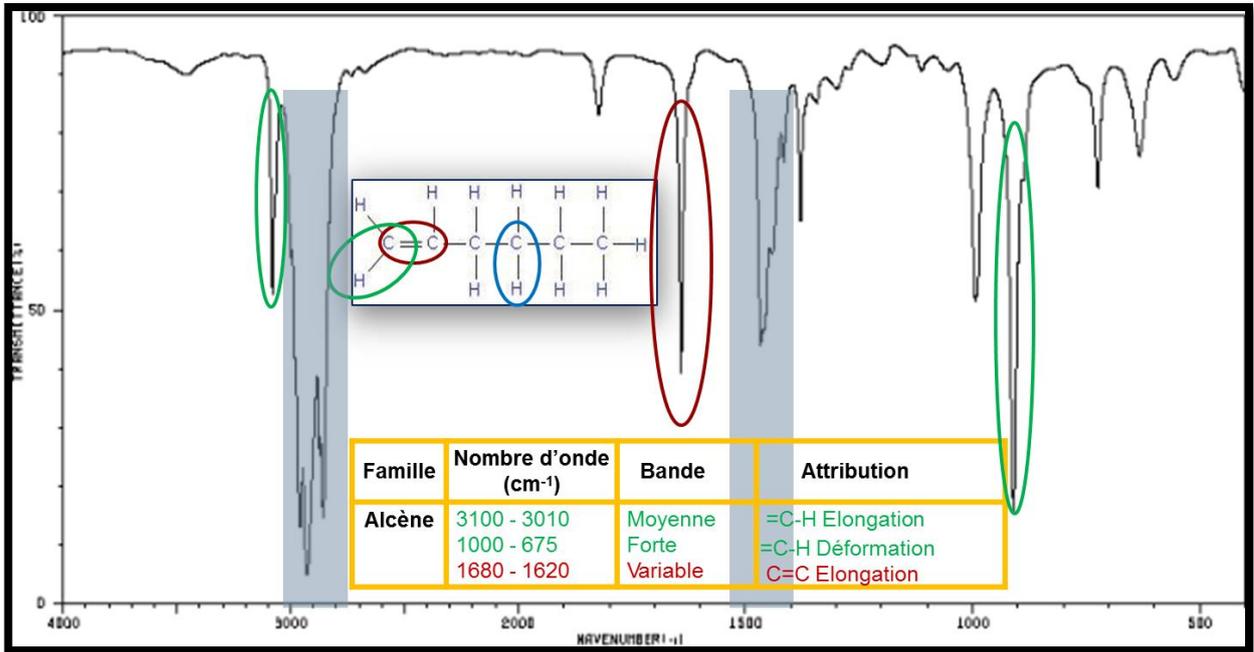
Hydrocarbure Saturé

➔ Alcane



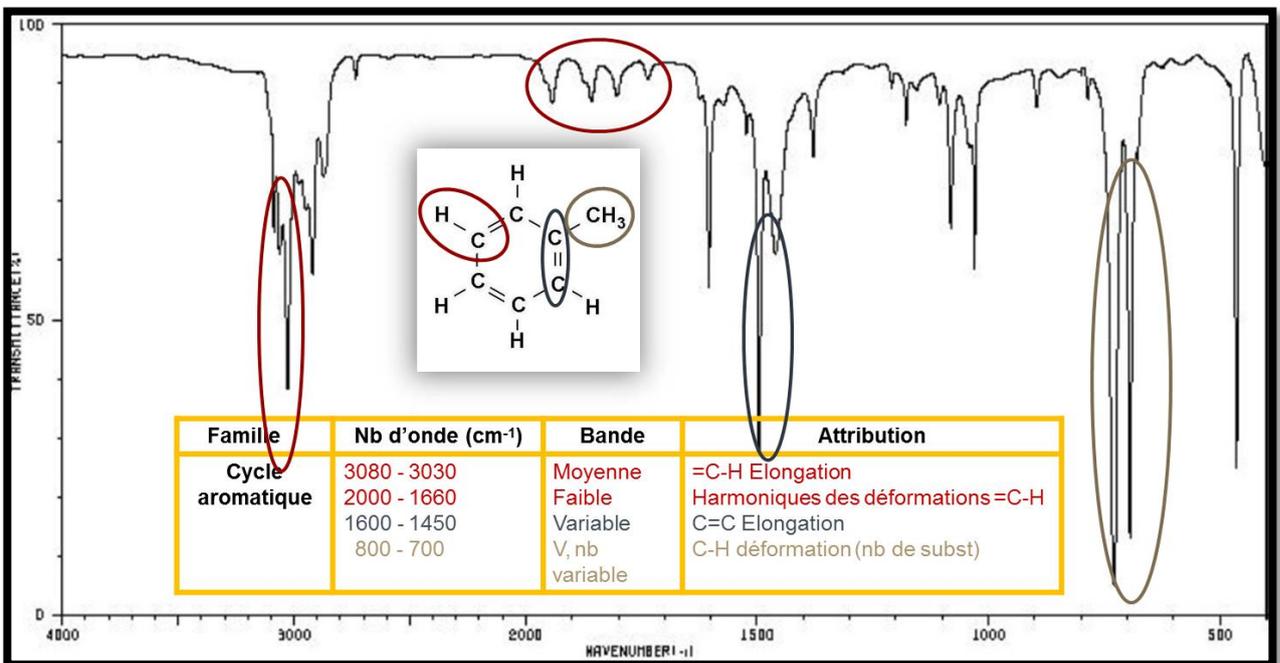
Spectre d'absorption infrarouge de l'octane

Hydrocarbure non saturé → Alcène



Spectre d'absorption infrarouge de l'octène

Hydrocarbure non saturé → Aromatique

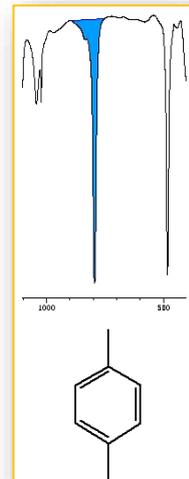
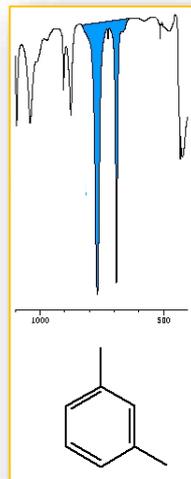
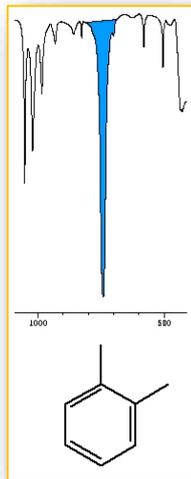
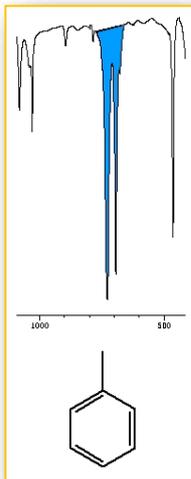


Spectre d'absorption infrarouge du toluène

Hydrocarbure non saturé



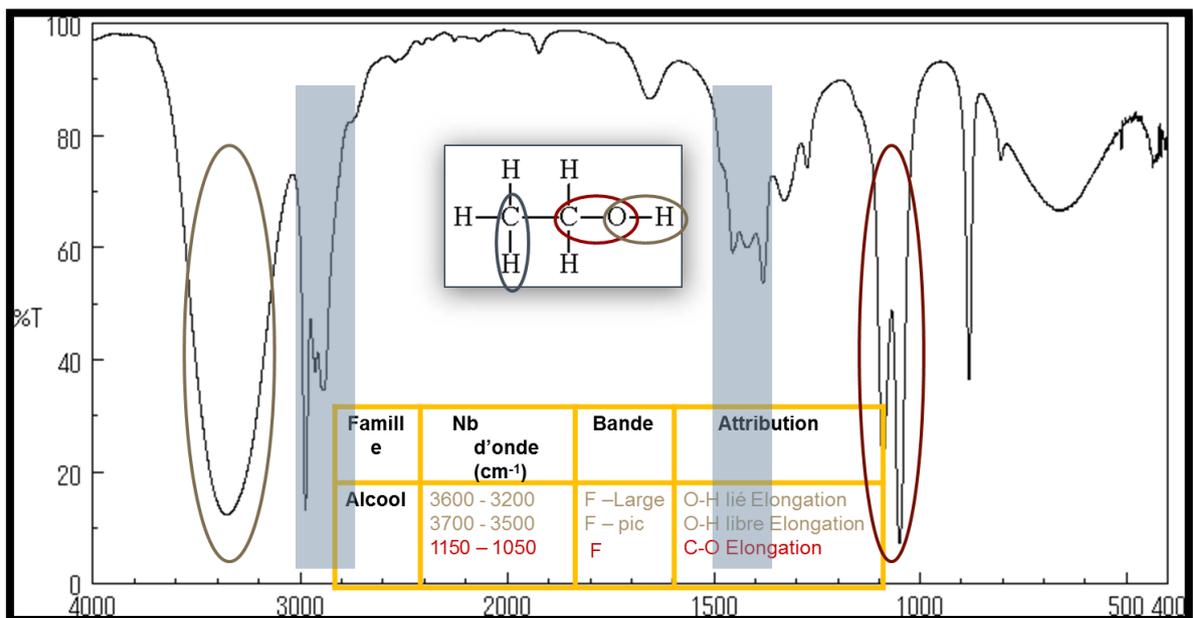
Aromatique (substitutions ortho, méta et para)



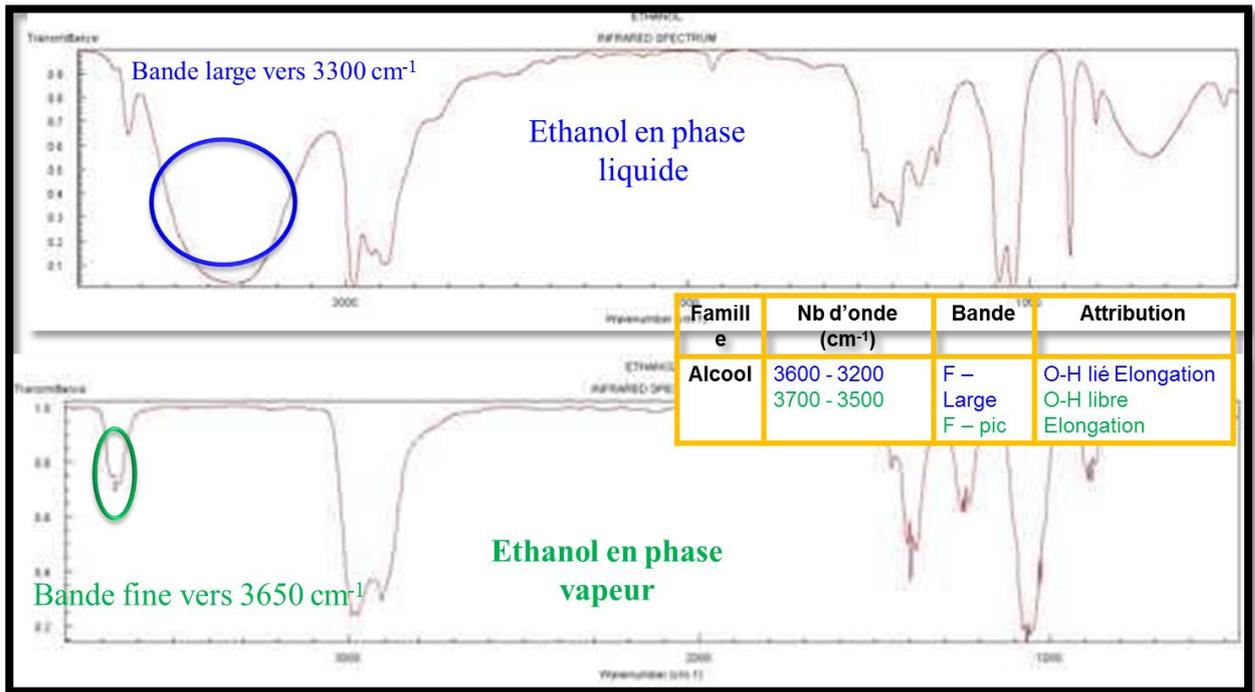
| Famille                          | Nb d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Bande  | Attribution                   |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|
| Cycle aromatique (Substitutions) | 750 – 700 et 710 - 690        | Fortes | Benzène monosubstitué (1)     |
|                                  | 750                           | Forte  | Benzène ortho disubstitué (2) |
|                                  | 800 - 750 et 900 - 860        | Forte  | Benzène méta disubstitué (3)  |
|                                  | 860 - 800                     | Fortes | Benzène para disubstitué (4)  |

Spectres d'absorption infrarouge du toluène (1), de l'ortho-xylène (2), du méta-xylène (3) et du para-xylène (4)

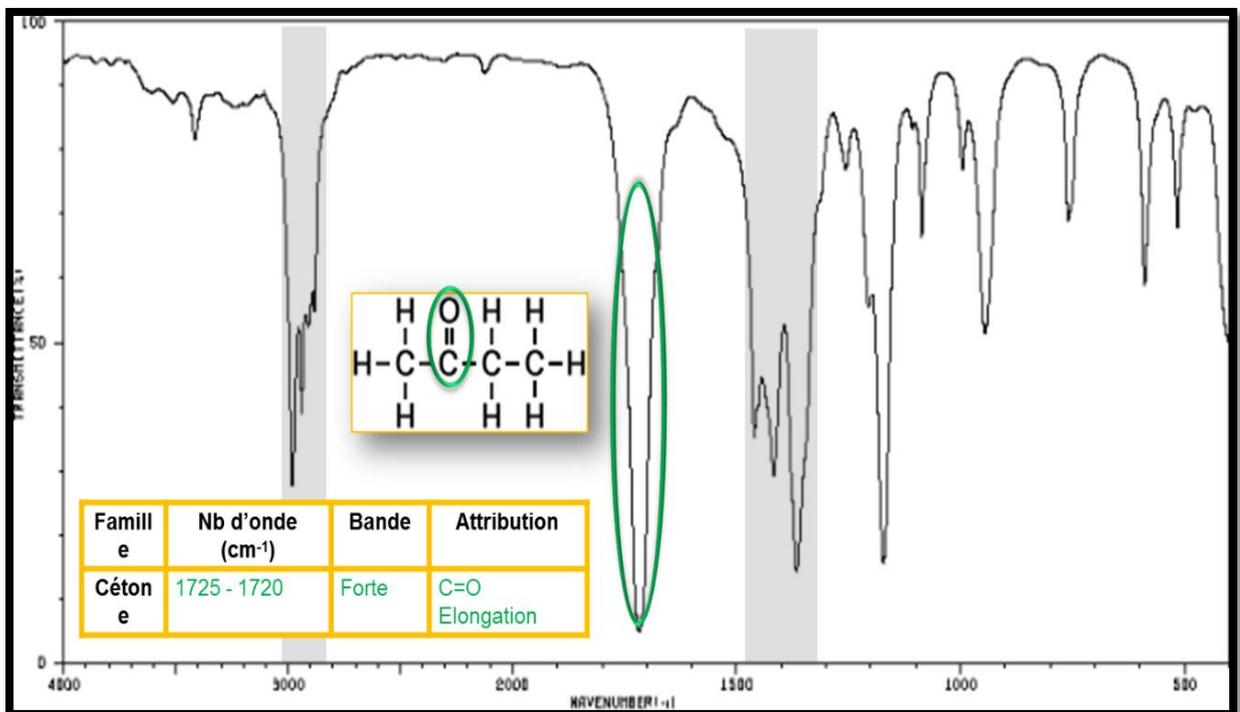
Alcool



Spectre d'absorption infrarouge de l'éthanol

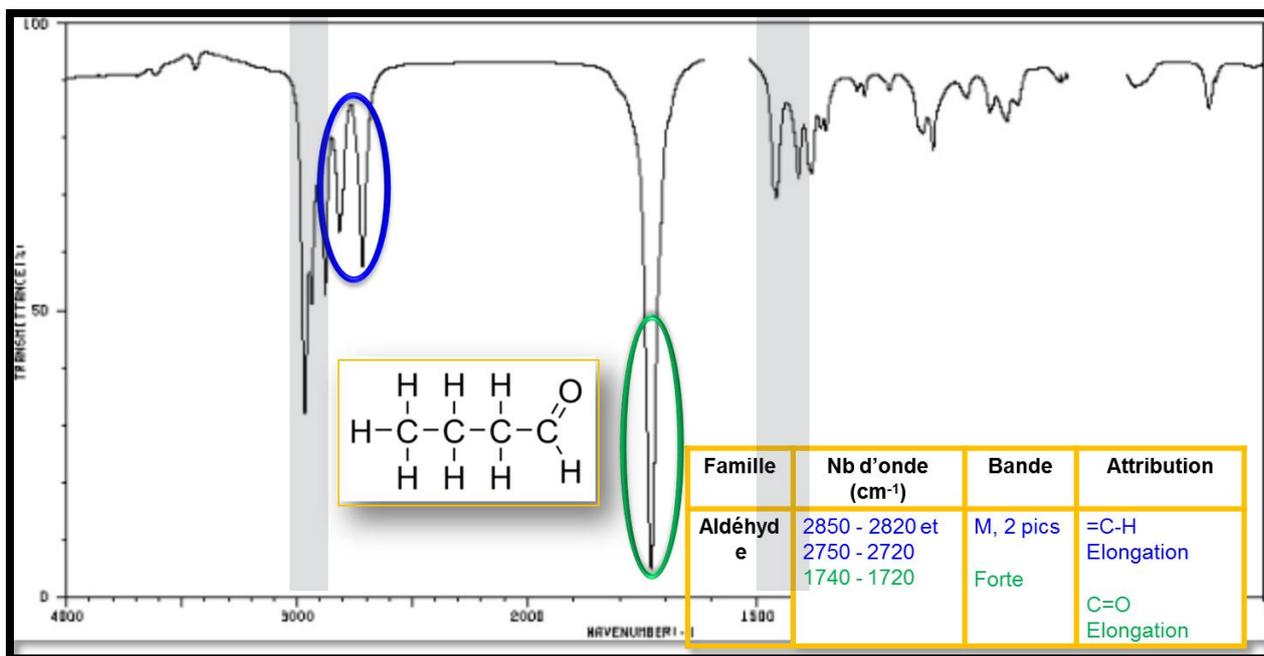


**Cétone**



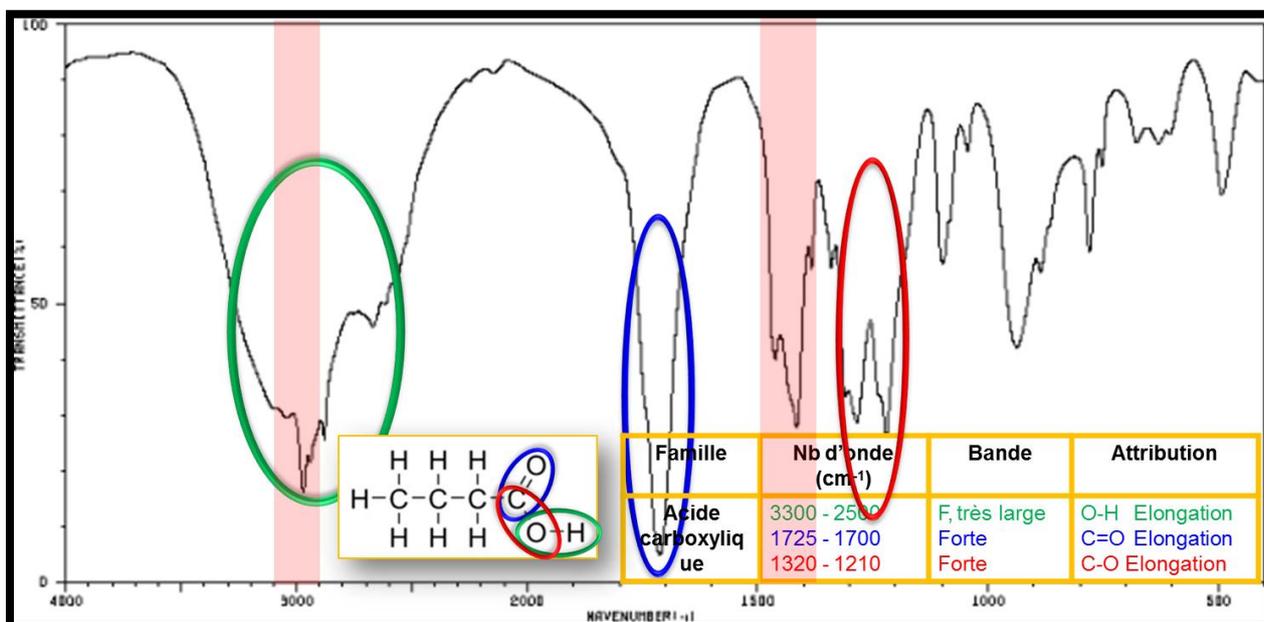
Spectre d'absorption infrarouge du butan-2-one

**Aldéhyde**



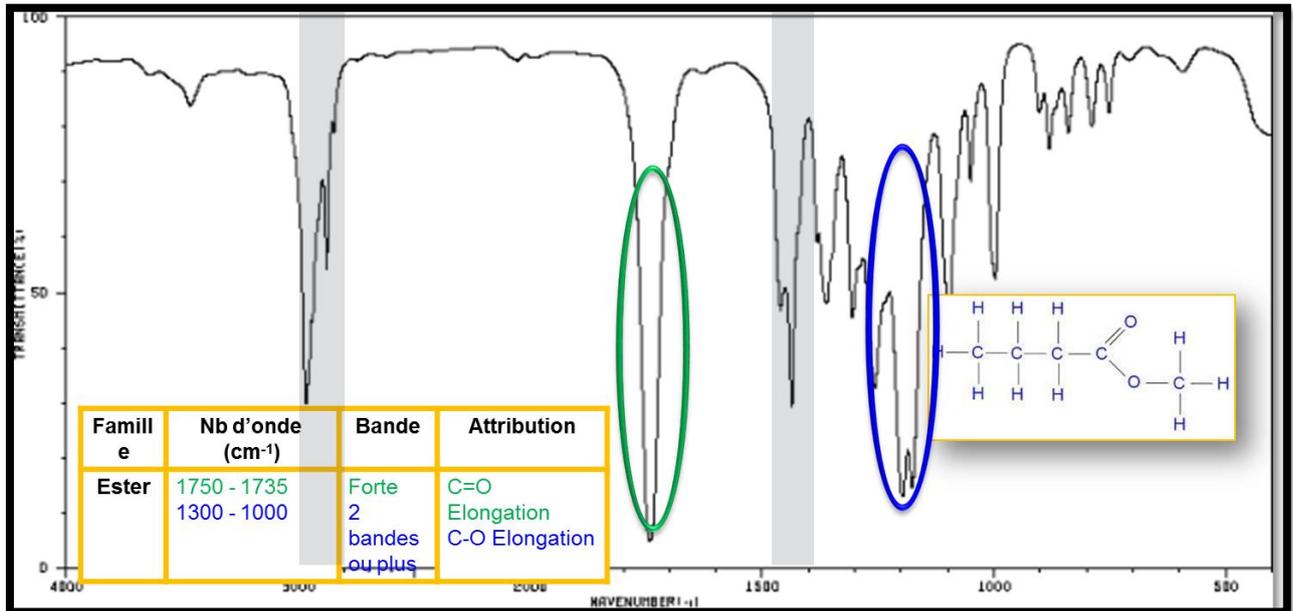
Spectre d'absorption infrarouge du butanal

**Acide carboxylique**



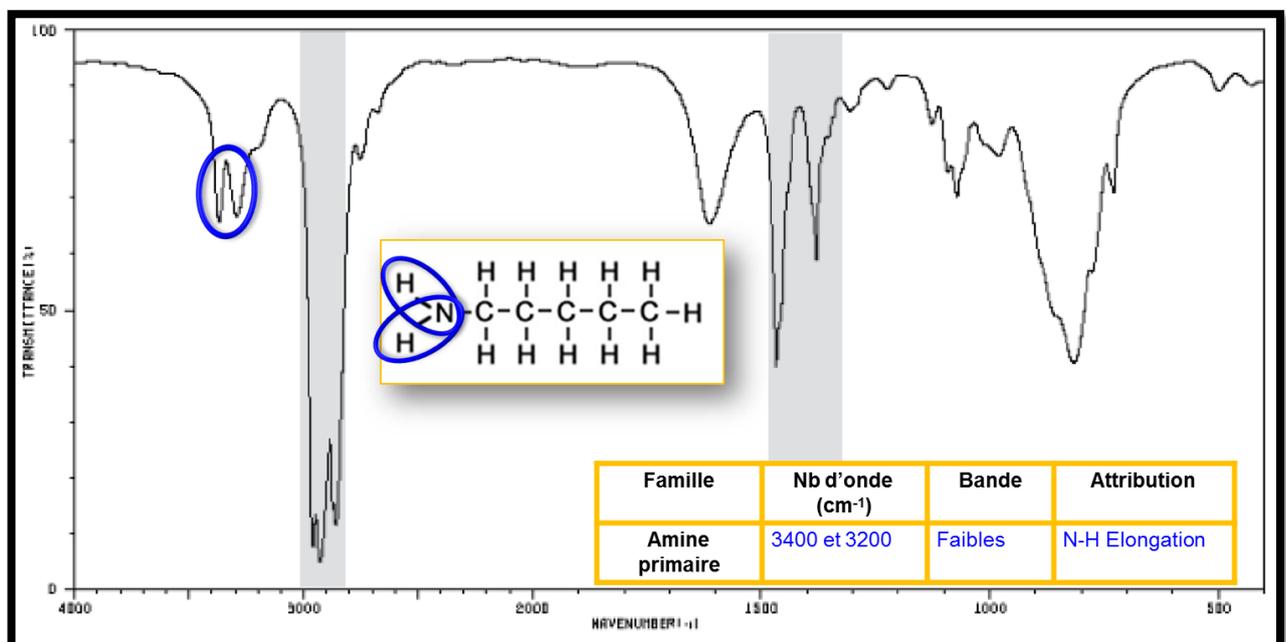
Spectre d'absorption infrarouge de l'acide butanoïque

Ester



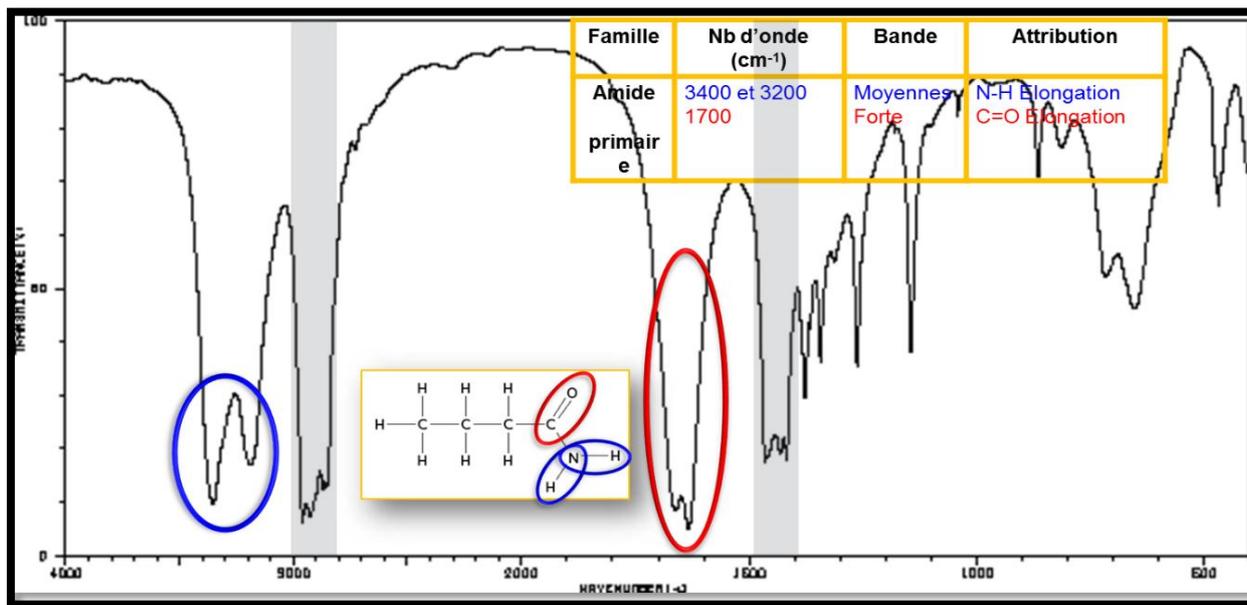
Spectre d'absorption infrarouge du butanoate de méthyle

Amine



Spectre d'absorption infrarouge du pentanamine

Amide



Spectre d'absorption infrarouge du butanamide

Démarche

Recherche de groupe carbonyle C=O.

La présence d'un groupe C=O est confirmée par la présence d'une bande intense entre 1700 et 1800cm<sup>-1</sup>.

Dans l'affirmative, on cherche à quel type de fonction appartient le groupe C=O

Chercher d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C=O

Aldéhyde

❖ Doublet  $\nu$  C-H situé entre 2650 et 2800cm<sup>-1</sup>.

Acide

❖ La bande large et forte  $\nu$  O-H entre 2500 et 3300cm<sup>-1</sup>.

Ester

❖ La bande très forte  $\nu$  C-O à 1200cm<sup>-1</sup>.

Amide

❖  $\delta$  N-H vers 1650cm<sup>-1</sup> et bande(s)  $\nu$  N-H vers 3300 cm<sup>-1</sup> (F ; 2 bandes pour les primaires et une pour les secondaires).

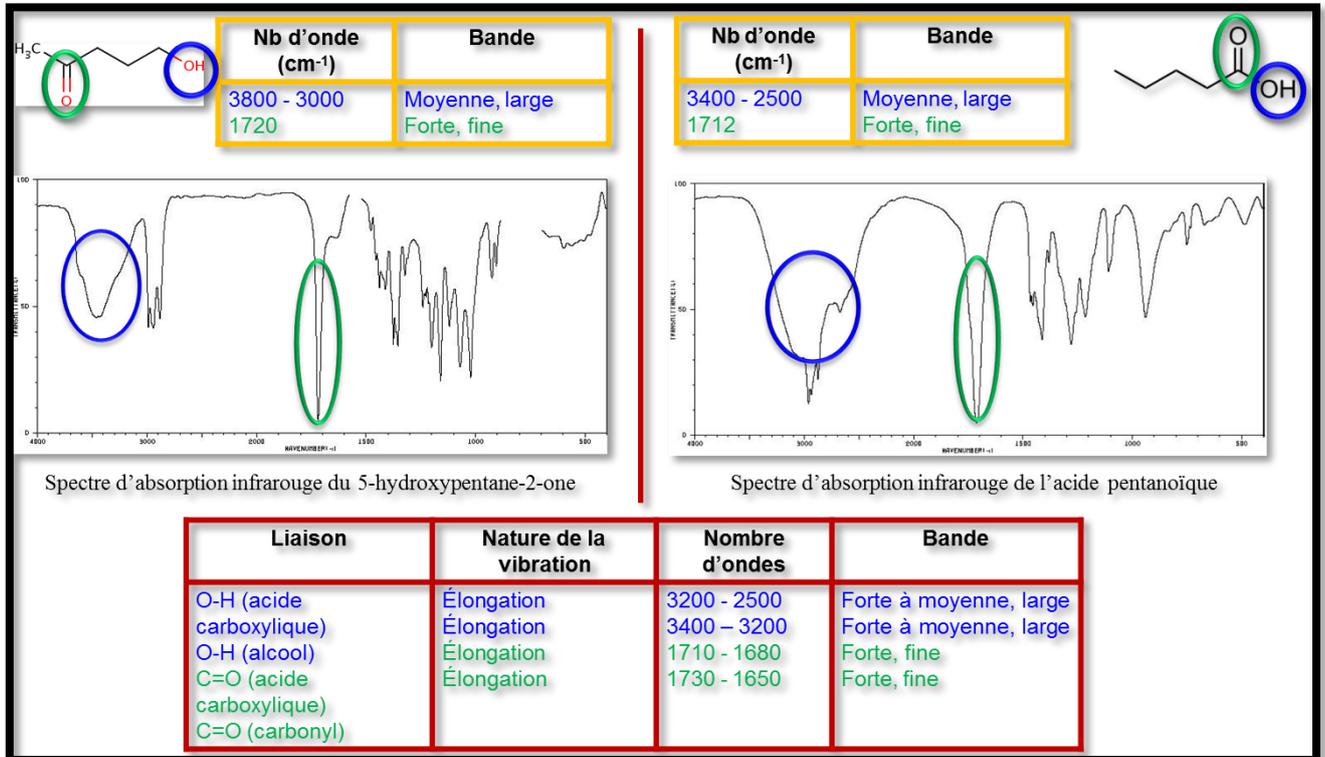
Vérifier la fréquence d'absorption du  $\nu$  C=O en fonction des autres bandes trouvées :

| 1660-1685 cm <sup>-1</sup>   | Amides                  |
|------------------------------|-------------------------|
| 1700 cm <sup>-1</sup>        | Les acides carboxylique |
| 1715 cm <sup>-1</sup>        | Les cétones             |
| 1720 à 1725 cm <sup>-1</sup> | Les aldéhydes           |
| 1740 à 1755 cm <sup>-1</sup> | Les esters              |
| 1780 à 1850cm <sup>-1</sup>  | Les lactones            |

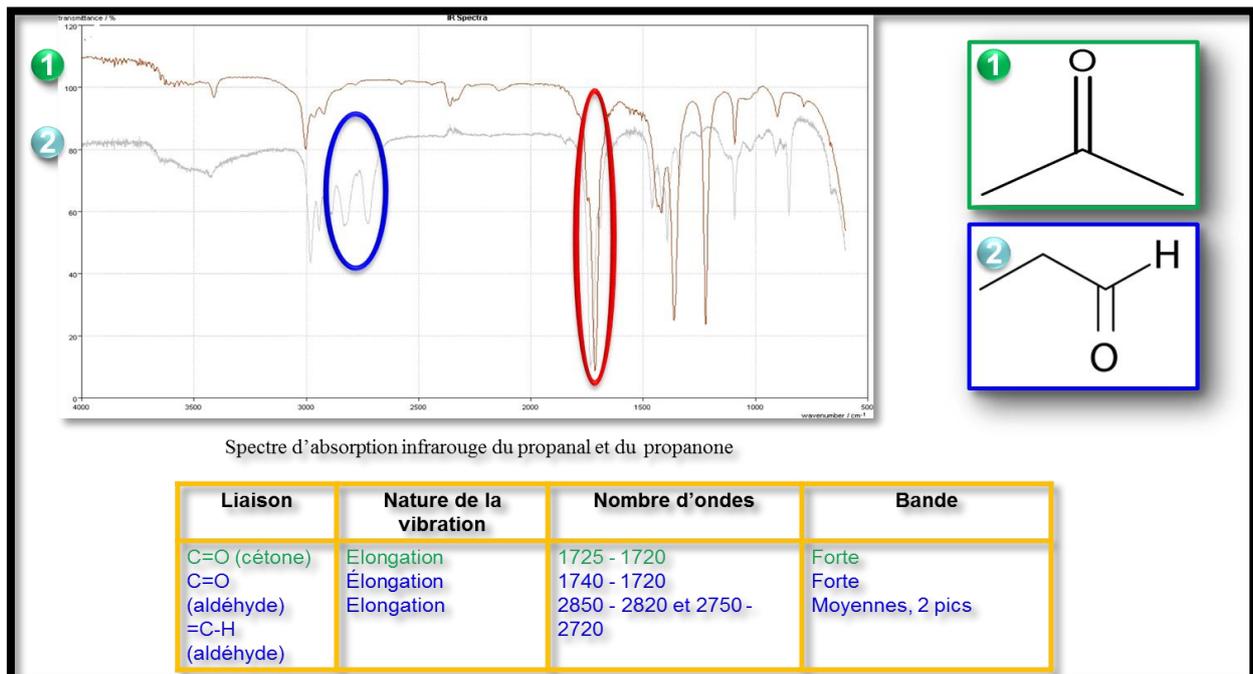
## 4-2. Exemples d'applications :

Différencier les mêmes groupes caractéristiques de fonctions chimiques différentes

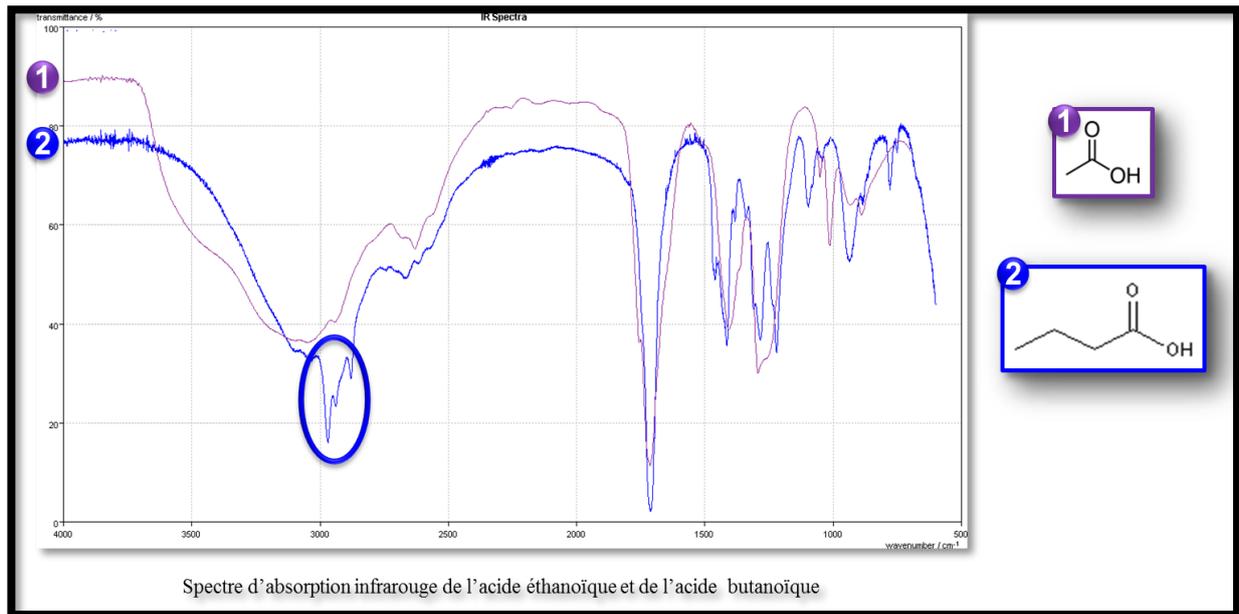
### Exemple 01 :



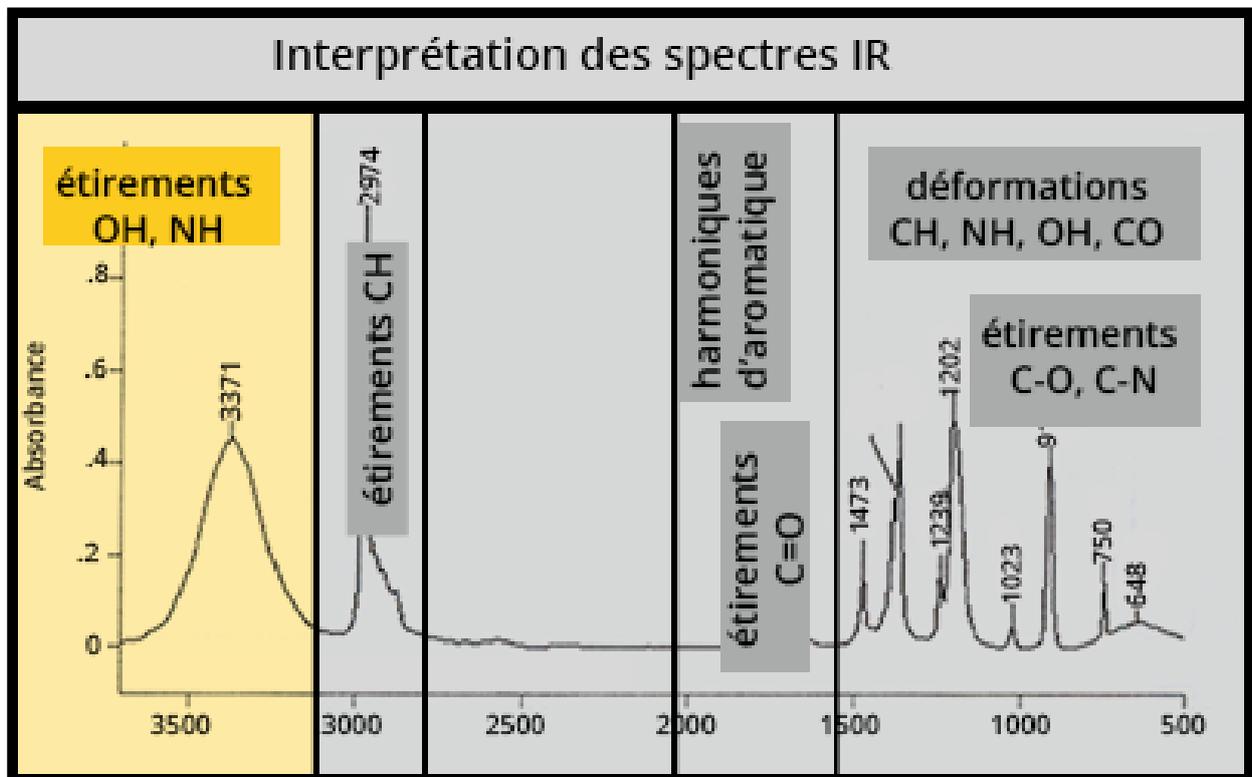
### Exemple 02 :

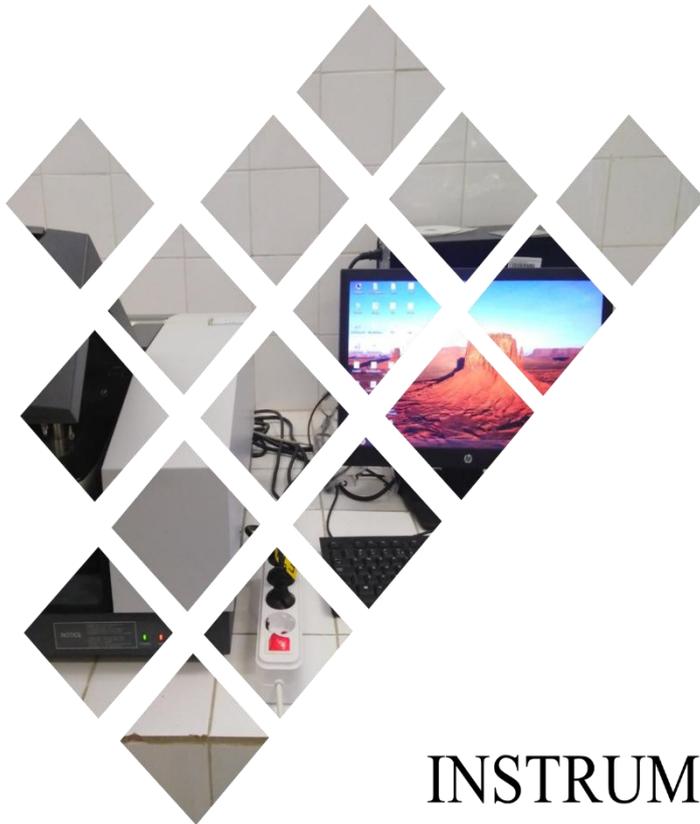


Exemple 03 :



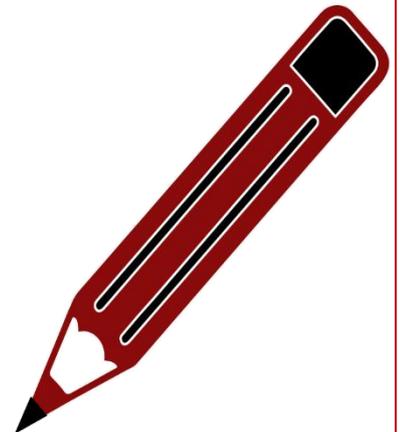
Résumé





# INSTRUMENTATION

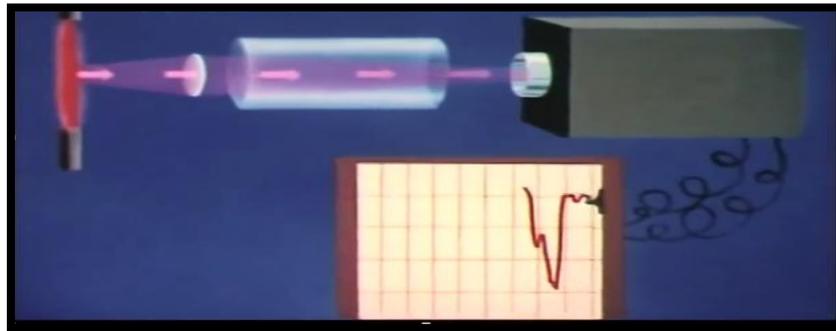
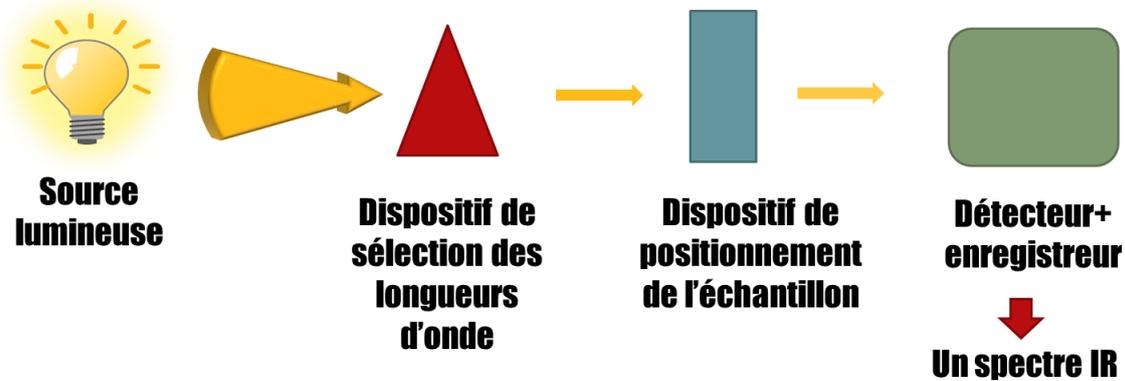
---



## 5- Instrumentation :

Il existe plusieurs méthodes pour enregistrer le spectre d'absorption d'une substance.

Les spectromètres optiques ont en commun les éléments suivants :



### L'enregistrement du spectre



La manière la plus naturelle d'enregistrer un spectre consiste à irradier l'échantillon **séquentiellement** dans le domaine spectral considéré  
Et à **enregistrer** le rapport entre **l'intensité** du faisceau ayant **traversé** l'échantillon et **l'intensité** d'un signal de **référence**



Il est possible d'irradier l'échantillon **simultanément** avec **toutes** les **longueurs d'onde** du domaine spectral envisagé et de **détecter** **l'ensemble des radiations transmises**

### 5-1. Sources lumineuses de radiations IR :

Le choix de la source dépend de la région infrarouge où l'on veut travailler.

Moyen infrarouge

On utilise alors une source *Globalar* ou lampe de *Nernst*

#### La source Globalar

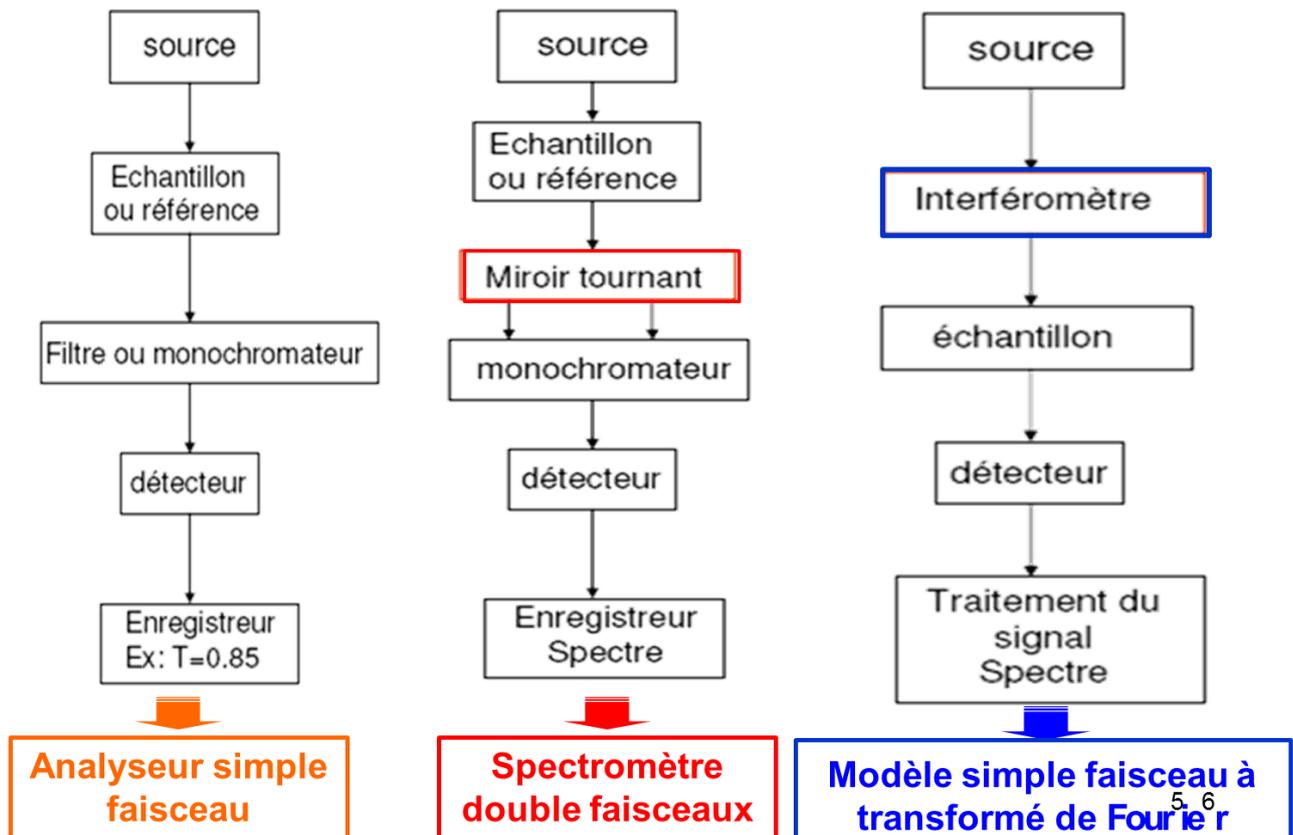
Constituée d'un bâtonnet en carbure de silicium (sic), et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C.

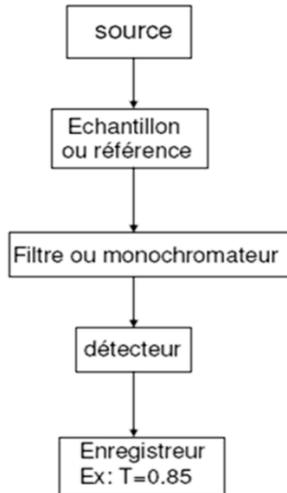
Elle rayonne un spectre continu entre 1000 et 250 cm<sup>-1</sup>

#### Lampe de Nernst

Constituée d'oxydes de terre rares (Yttrium, Erbium) elle est sous la forme d'un cylindre creux, des branches de platine à l'extrémité du cylindre permettent le passage de l'électricité

### 5-2. Types de spectromètres :





Analyseur simple faisceau

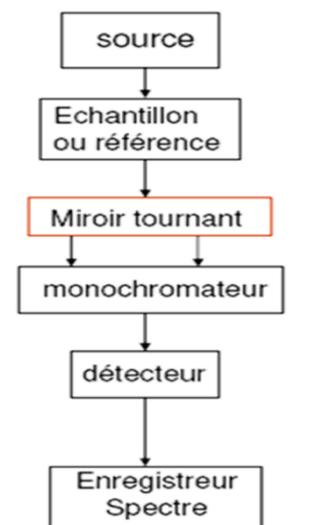
✓ **Analyseur simple faisceau**

Comportant un monochromateur fixe ou un filtre, utilisé lorsqu'une mesure à longueur d'onde unique suffit, cette catégorie est basée sur l'emploi d'un interféromètre de type Michelson ou assimilé, associé à un microprocesseur spécialisé pour calculer le spectre sous forme numérique.

✓ **spectromètre double faisceau**

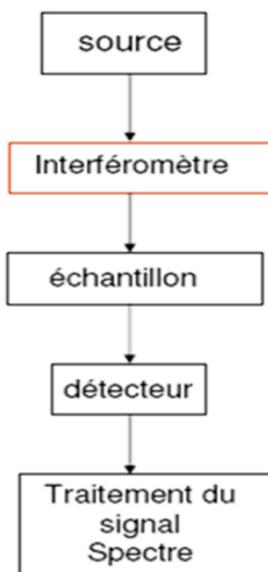
Contrairement aux spectrophotomètres de l'UV/Visible, l'échantillon, placé avant le monochromateur, est soumis en permanence à tout le rayonnement de la source. L'énergie des photons dans ce domaine est insuffisante pour briser les liaisons et, par cela même, dégrader l'échantillon.

Cette catégorie utilise des filtres ou un monochromateur installé dans des montages particuliers en fonction de la plage spectrale étudiée.



Spectromètre double faisceaux

✓ **spectromètre simple faisceau à transformé fourier**



Modèle simple faisceau à transformé de Fourier

Les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier correspondent à un montage optique à simple faisceau qui comporte comme pièce essentielle un **interféromètre** (type Michelson) placé entre la source et l'échantillon.

Avantage :

- Précision sur la fréquence supérieure à  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  due à l'utilisation d'un signal de référence (laser He-Ne).
- Très rapide (< 60 sec/spectre).
- Traitement informatique des données.
- Coût raisonnable.

### 5-3. Les détecteurs :

La détection des photons du domaine de l'infrarouge repose sur l'effet thermique des radiations. Suivant le type d'application ou d'instrument, on utilise des thermistors, thermocouples, thermopiles ou autres capteurs quelquefois astucieux

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, le détecteur, qui doit pouvoir suivre les modulations rapides de l'intensité lumineuse est un **cristal pyroélectrique** ou un **semi-conducteur** du type **photodiode**, ils ont une faible inertie thermique et une réponse instantanée et linéaire.

#### Le détecteur à effet pyroélectrique

Le détecteur le plus communément utilisé est le détecteur DTGS (Deuterium Tryglycine Sulfate) qui est un matériau pyroélectrique, placé en sandwich entre deux électrodes, dont l'une semi transparente, reçoit l'impact du faisceau optique

#### Le détecteur à semi-conducteur :

Les détecteurs photoconducteurs sont les plus sensibles. Ils reposent sur des interactions entre des photons et un semi-conducteur. Sous l'effet du rayonnement une différence de potentiel mesurable apparaît

## 6- Préparation des échantillons :

### ➤ Gaz

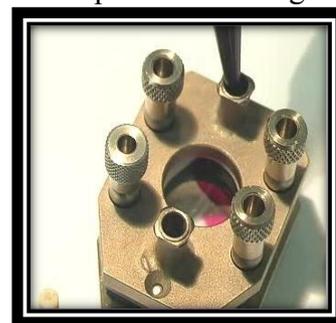
On utilise une cellule sous vide, appelée aussi cuve cylindrique



### ➤ Liquide

L'examen des liquides est généralement réalisé avec des cellules à parois démontables

L'échantillon peut être utilisé sous sa forme pure ou en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) et le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>). L'examen peut aussi se faire par la compression d'une goutte de liquide à analyser, entre deux disques de NaCl ou de KBr



## ➤ Solide

### ✓ Suspension dans l'huile

On disperse quelques milligrammes d'échantillon dans une huile de paraffine (NUJOL) qui ne présente que des bandes d'absorption en dehors desquelles le spectre de l'échantillon est exploitable, une goutte de cette huile est comprimée entre deux disques de NaCl ou de KBr

### ✓ Pastillage :

Cette technique, appelée communément « pastillage », est la plus utilisée, elle donne de bons résultats, elle permet l'analyse qualitative et surtout quantitative des produits solides

Le pastillage consiste à **dispenser** une quantité d'environ **1mg** du produit à analyser, dans un **produit diluant transparent** dans le domaine spectral étudié, on utilise en pratique le **KBr** anhydre. Afin d'avoir un mélange homogène de **0.5 à 4%** en produit à analyser,

Le mélange est trituré dans un **mortier d'agate**, on le soumet à une **pression** d'environ 11 tonnes/cm<sup>2</sup> dans un moule calibré, on obtient ainsi une **pastille** d'environ **1mm d'épaisseur** et 1 cm de diamètre selon les dimensions du moule. La pastille qui en résulte, d'aspect translucide est **placée** dans le porte échantillon.

On peut utiliser comme produit diluant, autre que le KBr des produits transparents dans l'IR, comme le **NaCl, KCl, AgCl**

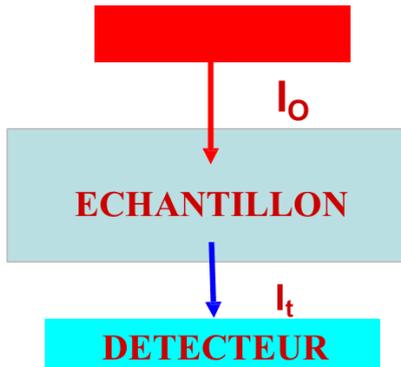
### ✓ Mise en solution

Les échantillons en solution présentent plusieurs d'avantages ; la diminution des interactions moléculaires qui provoque un affinement des pics et une augmentation de la résolution spectrale dans le cas de solvants peu polaires, ainsi que l'influence due à l'état cristallin ou amorphe du composé est absente

## 7- Procédés d'analyse :

### Transmission

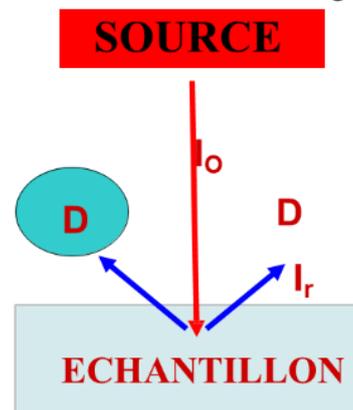
- Le rayonnement traverse l'échantillon (jusqu'à 1 cm d'épaisseur)
- On mesure l'Absorbance



### Réflexion

- Le rayonnement pénètre de 2mm de l'échantillon
- On mesure l'Absorbance

$$A = \log \frac{I_0}{I_R}$$



## 8- Conclusion :

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface, cependant pour améliorer encore notre analyse d'autres techniques complémentaires sont utilisées comme RMN