

4. Spectroscopie Infra-rouge

— 4.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques de vibrations (modes vibratoires).



Analyse qualitative d'une molécule.
Mise en évidence de liaisons / groupements fonctionnels

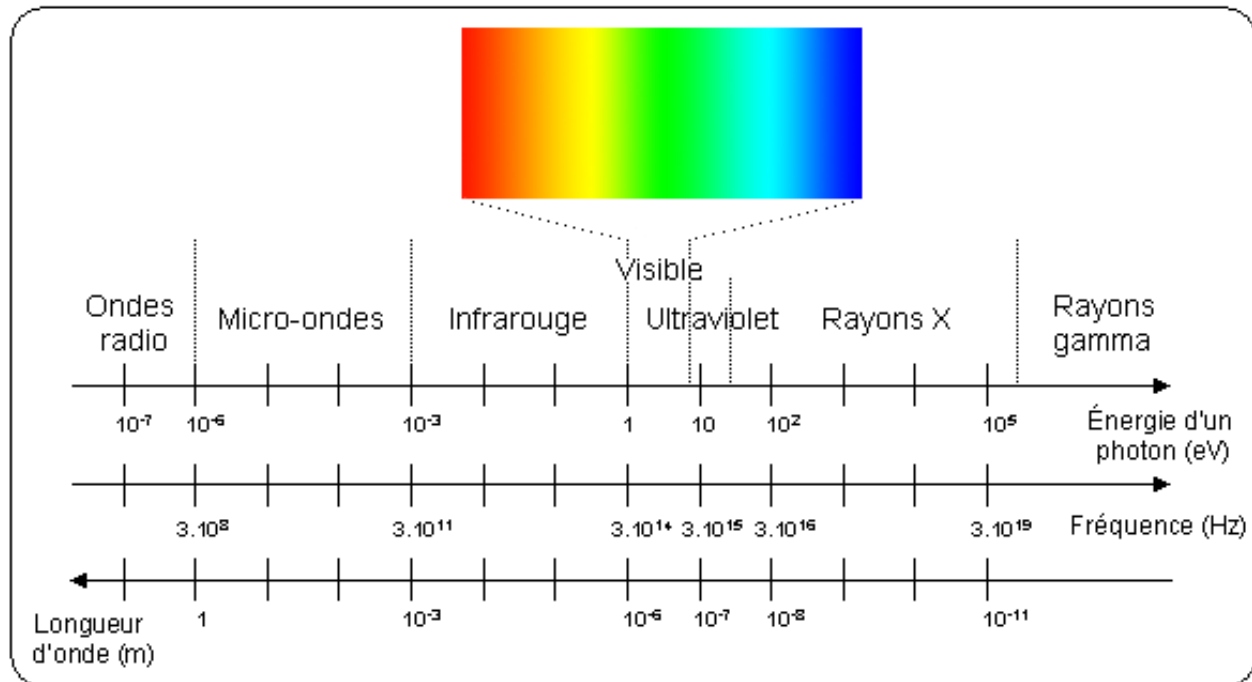
— 4.1. Introduction

Gamme spectrale utilisée :

La région utilisée en spectroscopie IR :
entre 2,5 et 15 μm soit de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1}

nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1})

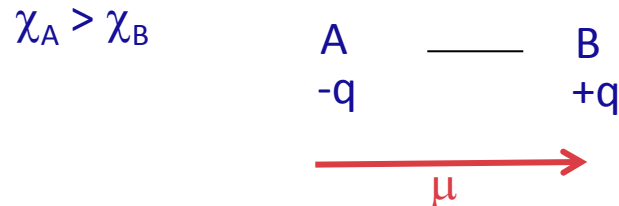
Proportionnel à une énergie !



— 4.1. Introduction

Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à une **modification du moment dipolaire permanent**.

- Moment dipolaire d'une molécule



Dipôle électrique : $\mu = q \cdot d$

unité : C. m ou Debye **1 D = 3,34.10⁻³⁰ C.m**

avec $q = \delta \times e$,

e : charge de l'électron, d : distance entre atomes, δ : la charge partielle

Calculer le pourcentage ionique de la liaison H-X dans les halogénures d'hydrogène et commenter sa variation.

	HF	HCl	HBr	HI
$d_{\text{H-X}}$ (en pm)	92	127	142	161
$10^{30} \times \mu_{\text{D}}$ (C.m)	6,67	3,46	2,67	1,23

Rappel : $1\text{D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

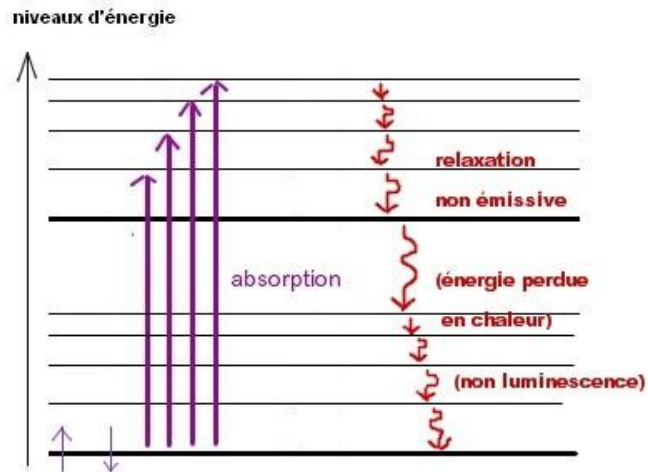
— 4.1. Introduction

Deux types principaux de vibrations atomiques :

- 1) **vibrations de valence ou d'élongation**
- 2) **vibrations de déformation angulaire.**

Lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Spectroscopie d'absorption



— 4.1. Introduction

Que fait-on lors d'une expérience de spectroscopie infrarouge d'absorption?

Envoi d'un rayonnement IR sur un échantillon.

Mesure de l'intensité du rayonnement ayant traversé l'échantillon.

Qu'obtient-on ?

Le spectre d'absorption IR de l'échantillon:

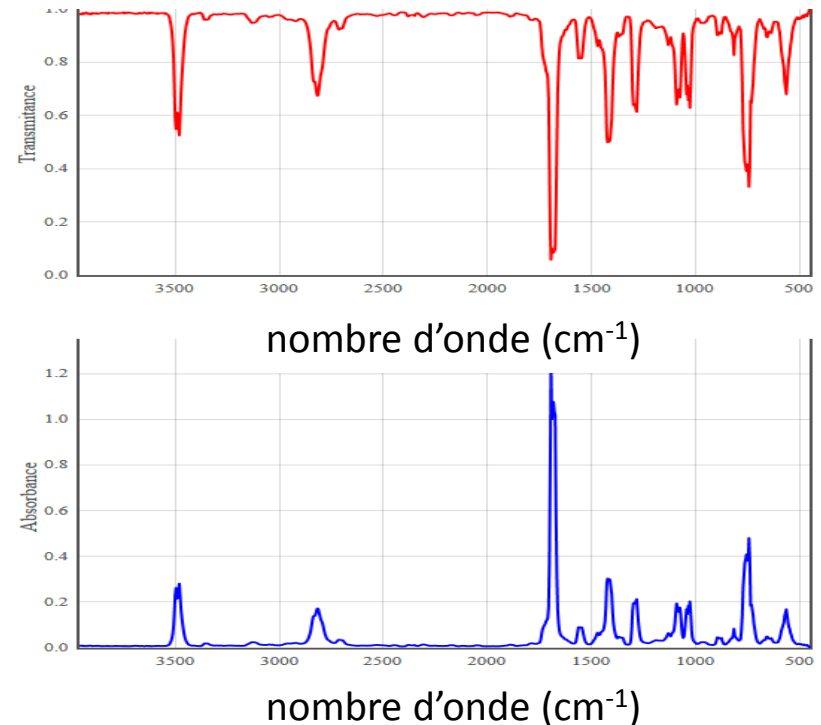
Abscisse: nombre d'onde (cm^{-1})

Ordonnée:

Transmittance (T en %) **Absorbance** (A)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log(T)$$



Que regarde-t-on lorsque l'on fait de la spectroscopie infrarouge ?

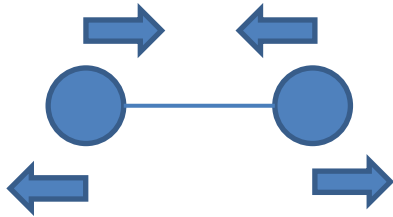
Vibrations des molécules constituant l'échantillon:

les déplacements de leurs atomes les uns par rapport aux autres.

(on considère les liaisons comme des ressorts)

— 4.2. Les vibrations

Molécules diatomiques



Seule une vibration de valence existe.
Pas de vibration de déformation angulaire !
(modèle du ressort)

1) Donner le schéma de Lewis du dioxygène et du monoxyde carbone
Seule une molécule est active en spectroscopie IR. Laquelle et pourquoi ?

2) On donne les principaux constituants de l'air. Parmi ces espèces, lesquelles sont actives en IR :

N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O et Ar

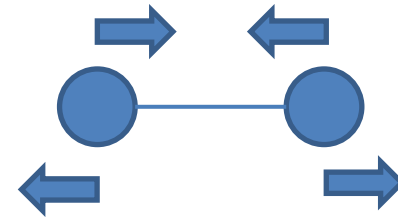
— 4.2. Les vibrations

Si on compare les liaisons C-H

Prévision de la fréquence de vibration de

On a les masses réduites 1,53 1,55

En 1^{ère} approximation, on peut considérer la liaison covalente comme un ressort :
Sa fréquence de vibration peut donc être calculée !



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

$\bar{\nu}$: Position de la résonance en nombre d'onde

k : la constante de force (dureté du ressort)

μ : la masse réduite

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

m_1 et m_2 : les masses des deux atomes

Si on compare les liaisons C-H N-H O-H

On a les masses réduites 1,53 1,55 1,56 10^{-27} kg

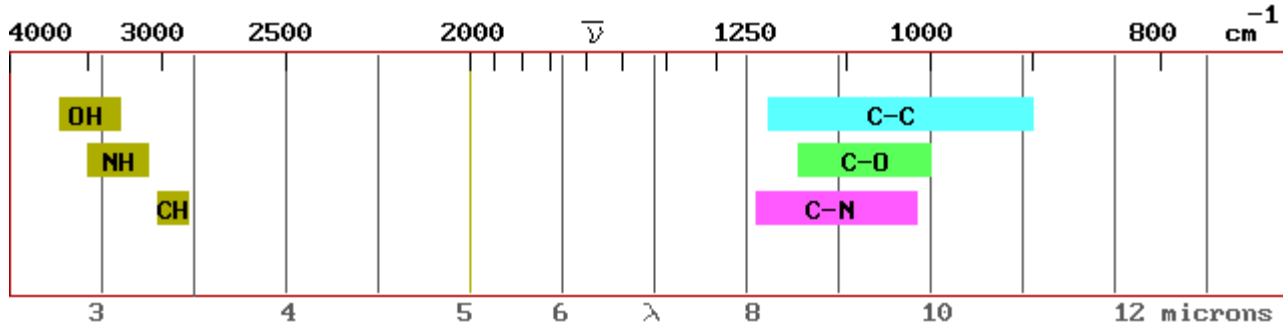
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Démontrer la valeur de la masse réduite pour la liaison OH

Calculer la position des vibration des groupements CH, NH et OH (en cm^{-1}) sachant que la force de la liaison simple est constante et vaut $k = 512 \text{ N.kg}^{-1}$

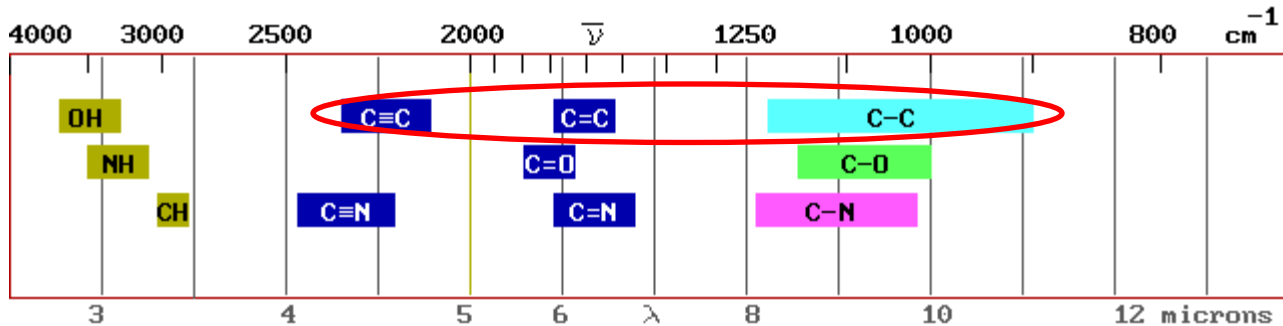
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Prévision de la fréquence de vibration des liaisons simples



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

Prévision de la fréquence de vibration des liaisons multiples

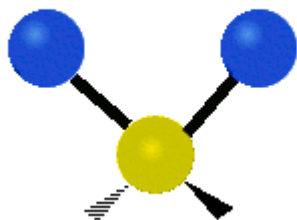


$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

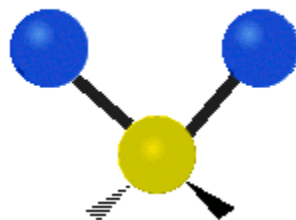
— 4.2. Les vibrations

Cas des groupements à 3 atomes : H₂O, -CH₂...

Vibration de valence ou élongation (ν)



étirement
symétrique
« stretching »

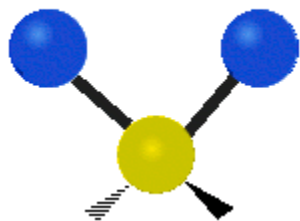


étirement
antisymétrique
« stretching »

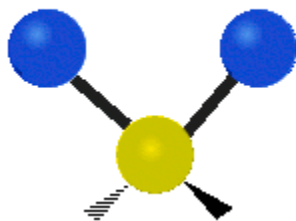
- Vibrations dans l'axe des liaisons.
- Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes, peuvent être symétriques ou asymétriques.
- Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'ondes et donc qui nécessite **l'absorption de l'énergie la plus forte** est toujours **la vibration asymétrique** car on a à la fois une variation de l'intensité et de la direction du moment dipolaire.
- Elles se trouvent dans la zone du spectre IR de 4000 cm⁻¹ à 1000 cm⁻¹.

— 4.2. Les vibrations

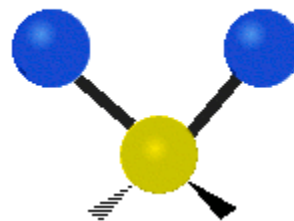
Vibration de déformation angulaire (δ)



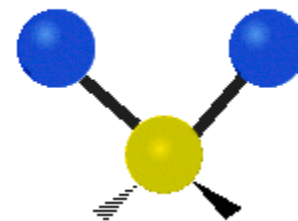
Cisaillement
« Scissoring »
symétrique



Bascule
« rocking »
asymétrique



Agitation
« Wagging »
symétrique



Tortion
« Twisting »
asymétrique

- Energie plus faibles que les vibrations de valence.
- Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.
- Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan.
- Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" (1600 à 600 cm^{-1}).
- Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique.

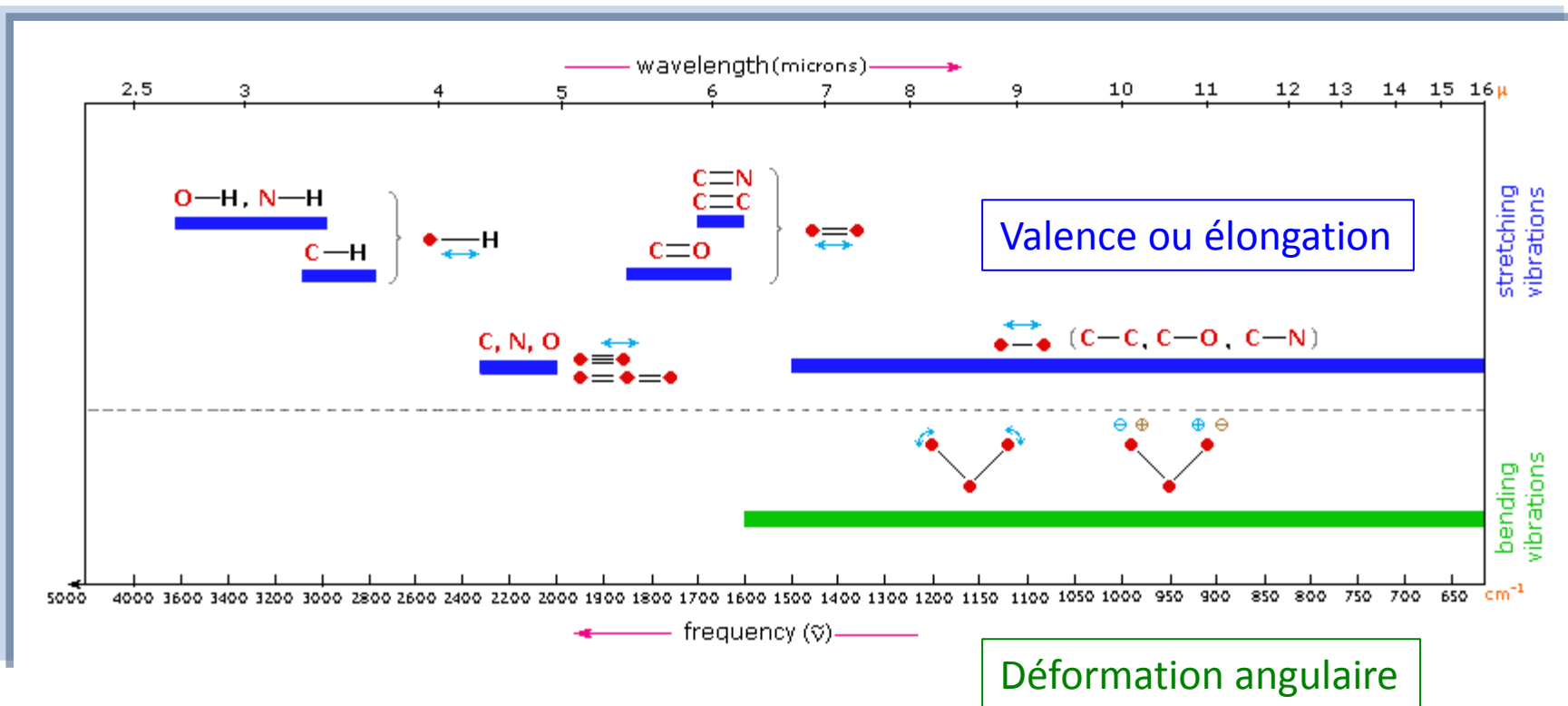
mode normal	symbole	normal mode
de valence (élongation)	ν	stretching
de déformation dans le plan	δ	bending (in plane)
de déformation hors du plan	γ	bending (out of plane)

En règle générale:

$$\sigma_{\nu} > \sigma_{\delta} > \sigma_{\gamma} \quad \sigma_{\text{asymétrique}} > \sigma_{\text{symétrique}}$$

4.3. Le spectre Infrarouge

Allure générale :

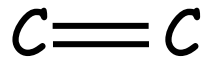


Facteur influençant la position des bandes

← Fréquence croissante



2150 cm⁻¹



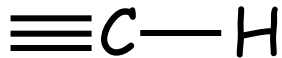
1650 cm⁻¹



1200 cm⁻¹

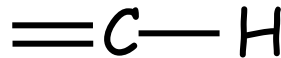
← Force de liaison croissante

sp



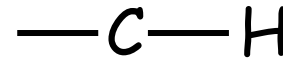
3300 cm⁻¹

sp²



3100 cm⁻¹

sp³



2900 cm⁻¹

→ Masse atomique croissante



3000 cm⁻¹



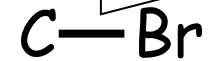
1200 cm⁻¹



1100 cm⁻¹



800 cm⁻¹

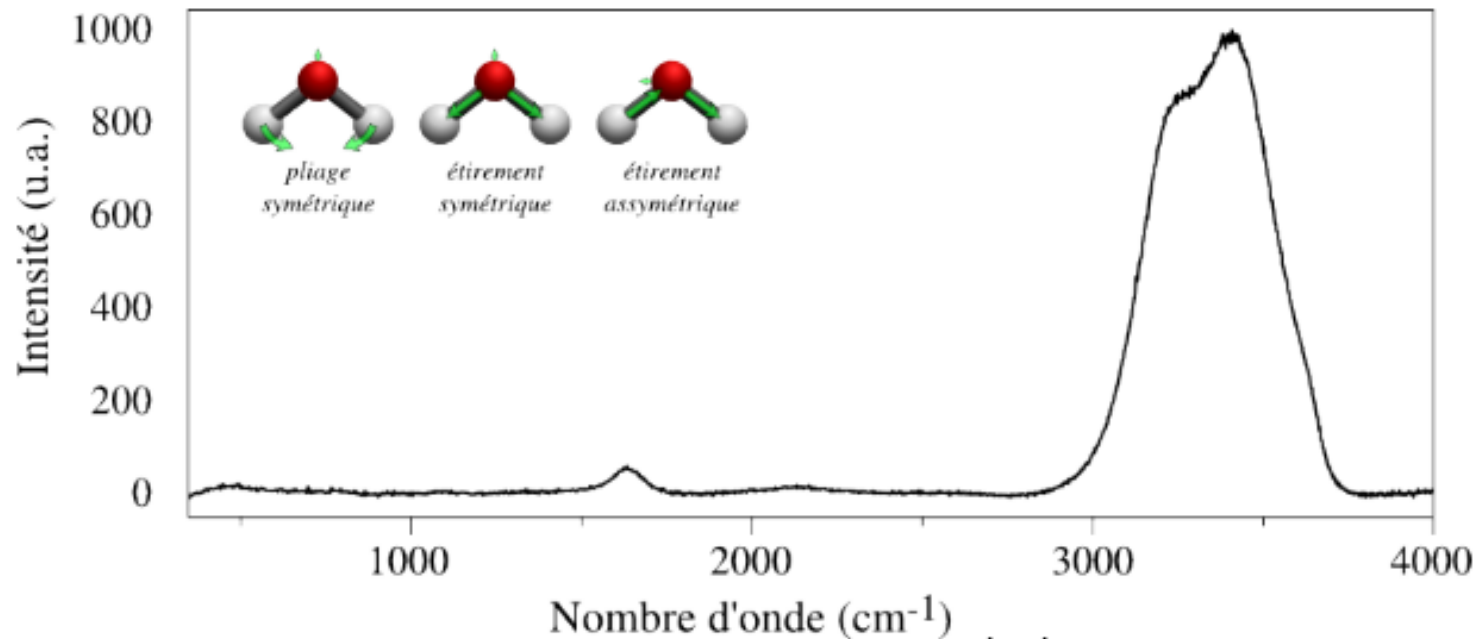


550 cm⁻¹

← Fréquence croissante

— 4.3. Le spectre Infrarouge

Le spectre IR de la vapeur d'eau à l'allure suivante :

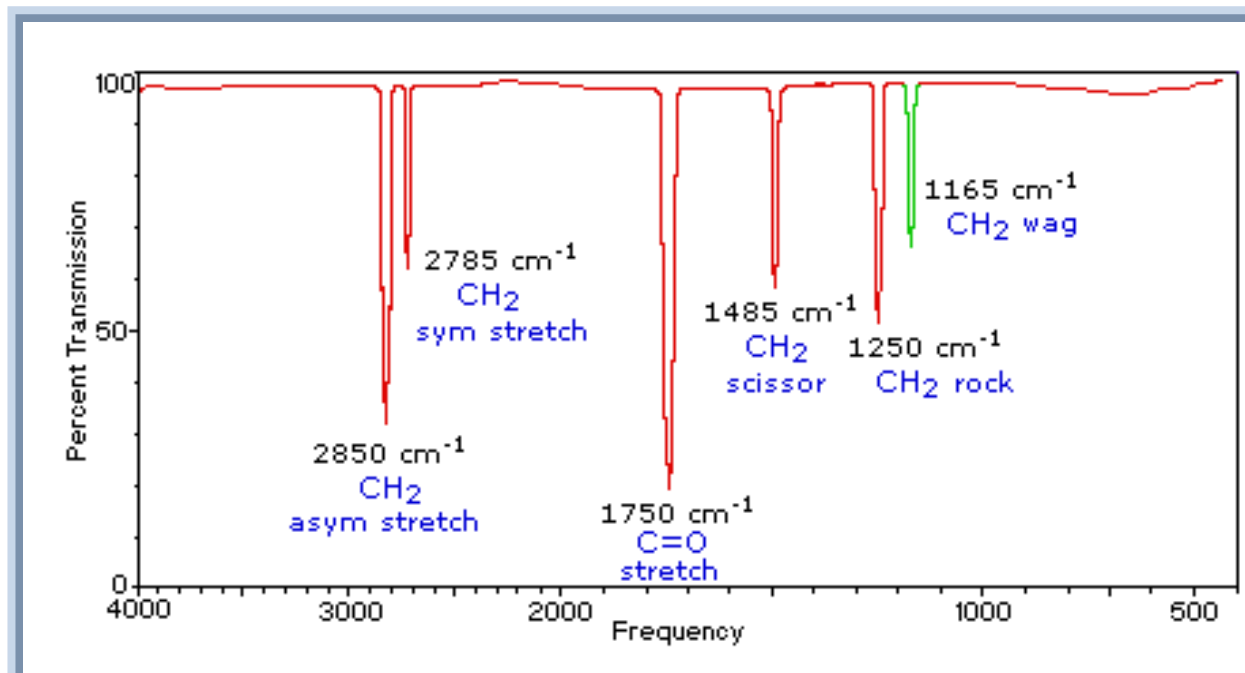


Seuls les 3 modes de vibrations suivants sont actifs : 3756, 3652 et 1595 cm⁻¹

- 1. Expliquer pourquoi.*
- 2. Attribuer le spectre.*

4.3. Le spectre Infrarouge

Spectre IR du formaldéhyde gazeux : $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$



- Expliquer l'allure du spectre : $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, $\delta_s(\text{CH}_2)$, $\delta_r(\text{CH}_2)$, $\delta_w(\text{CH}_2)$
- Pourquoi la vibration de torsion (twisting) $\delta_t(\text{CH}_2)$ n'apparaît pas ?
- Même question pour les vibrations de déformation $\text{H}-\text{C}=\text{O}$?

Fréquences de groupe: table de références

Fonctions	Modes vibrationnels	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité
Alcane	C-H élongation	2850-3000	F
	-C-H déformation	1350-1480	v
Aromatique	C-H élongation	3000-3100	Moyenne
	C-H déformation	680-900	F
	C=C élongation	1500-1650	F
Alcool	O-H (élongation, liaison-H)	3200-3600	F large
	O-H (élongation, libre)	3500-3700	F fine
	C-O (élongation)	1050-1150	F
Cétone	C=O élongation	1700-1725	F
Aldéhyde	H-C élongation	2650-2800	M -F
	C=O élongation	1720-1740	F
Acide	C=O élongation	1700-1720	F
	O-H élongation (liaison-H)	2500-3300	F très large
	C-O élongation	1210-1320	F

Fonctions	Modes vibrationnels	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité
Ether	C-O-C élongation	1050-1150	F
Ester	C-O élongation	1000-1300	F
	C=O élongation	1720-1750	F
Alcène	=C-H élongation	3010-3100	M
	=C-H déformation	675-1000	F
	C=C élongation	1620-1680	V
Alcyne	≡C-H élongation	3300	F fine
	-C≡C- élongation	2100-2260	V
Nitrile	C≡N élongation	2210-2260	M
Amine	N-H élongation	3300-3400	M
	N-H déformation	1550-1650	M
	C-N élongation	1250-1350	M
Amide	C=O élongation	1630-1680	F
	N-H élongation	3300-3500	M

Bande (ou pic) d'absorption définie par:

- sa position (fréquence)
- son intensité (Fort;Variable;Moyen)
- sa forme (large ou fine)

Analyse d'un spectre: démarche d'analyse par groupement fonctionnel

Critères important à retenir avant de commencer l'attribution:

- Toutes les bandes ne sont pas attribuables et on ne cherchera pas à le faire.
- L'absence d'une bande est aussi importante que la présence d'une bande.
- Les bandes les plus caractéristiques ne sont pas toujours les plus intenses.

Première étape d'analyse:

Bande caractéristique d'un groupe carbonyle C=O vers 1700 cm^{-1} ?

Si oui: à quel groupement appartient-elle?

- **Acide:** bande très large et forte entre 3300 et 2500 cm^{-1} ? (νOH)
- **Aldéhyde:** doublet entre 2800 et 2650 cm^{-1} . ? ($\nu\text{H-C=O}$)
- **Ester:** bande très forte vers 1200 cm^{-1} ? ($\nu\text{C-O}$)
- **Amide:** bande moyennement forte vers 3300 cm^{-1} (2 pour les amides primaires et 1 pour les secondaires) ? (νNH)
- Aucun des précédents: **cétone**

Analyse d'un spectre: démarche d'analyse par groupement fonctionnel

Deuxième étape d'analyse (si pas de C=O):

A-t-on la présence de bandes fortes vers $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$?

Si oui

- Alcool : bande très large $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ (OH lié) ? ou plus fine vers $3700-3500 \text{ cm}^{-1}$ (OH libre) ?
- Amine: bande moyennement forte vers $3400-3300 \text{ cm}^{-1}$? (NH)
1 seule bande: amine secondaire. 2 bandes: amine primaire

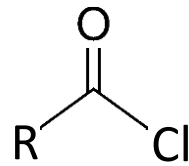
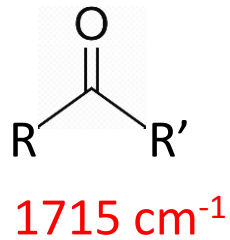
Troisième étape d'analyse :

Recherche des alcènes, alcynes et aromatiques:

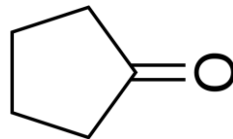
- bande à $3080-3000 \text{ cm}^{-1}$ (=C-H)? bande vers $1650-1500 \text{ cm}^{-1}$ (C=C)? bande forte entre 1000 et 600 cm^{-1} ? Présence de carbone sp^2 : alcène ou aromatique
- Bande forte et fine à 3300 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$)? Bande vers $2260-2100 \text{ cm}^{-1}$ (C \equiv C)?
Alcyne

Avoir identifié la fonction principale ne vous dispense pas d'attribuer les autres bandes que vous pouvez identifier, ou l'absence de bandes caractéristiques, pour confirmer et compléter votre identification.

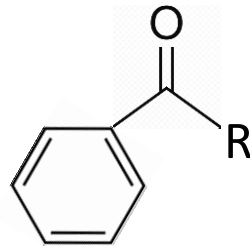
Facteur influençant la position des bandes



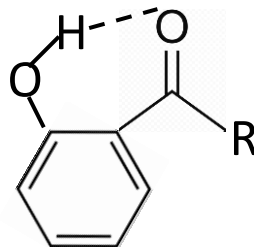
1800 cm^{-1}
Effet inductif $-I$ de Cl



1740 cm^{-1}
Tension mécanique du cycle



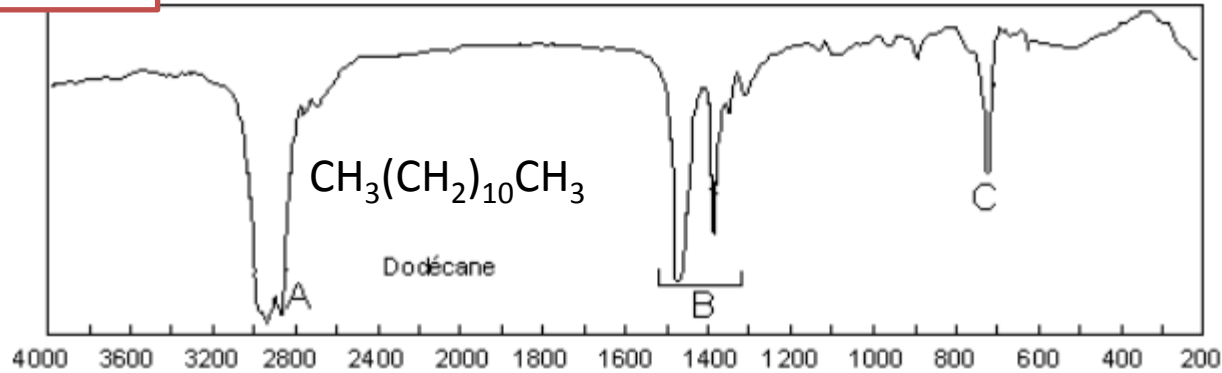
1685 cm^{-1}
conjugaison avec le cycle



1623 cm^{-1}
liaison H intramoléculaire

4.4. Exemple

alcanes



Attribuer les vibrations A, B et C du spectre ci-dessus que sachant les vibrations suivantes sont présentes :

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

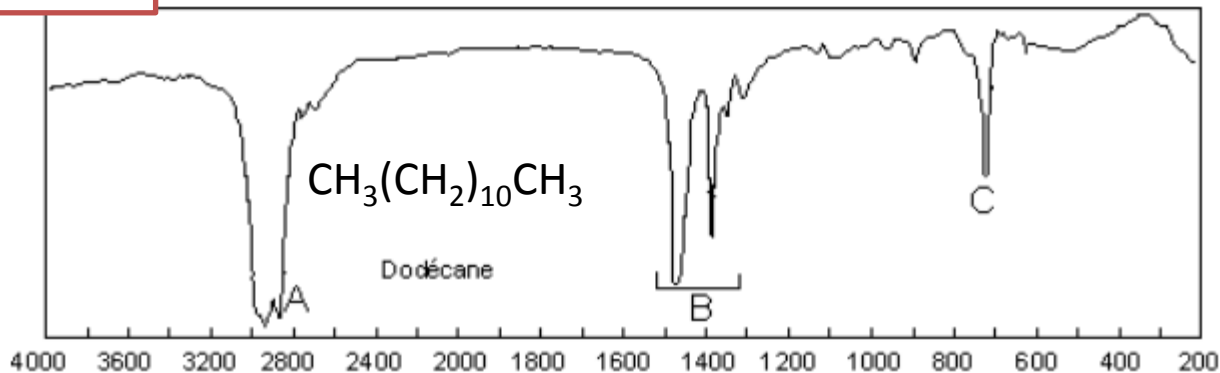
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

$\gamma(\text{CH}_2)$ hors du plan

n.b. : les $\nu(\text{C-C})$ sont très faibles entre 1200 et 1800 cm^{-1}

4.4. Exemple

alcanes



Attribuer les vibrations A, B et C du spectre ci-dessus que sachant les vibrations suivantes sont présentes :

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

$\delta(\text{CH}_2)$ hors du plan

$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) : 2960 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3) : 2872 \text{ cm}^{-1}$

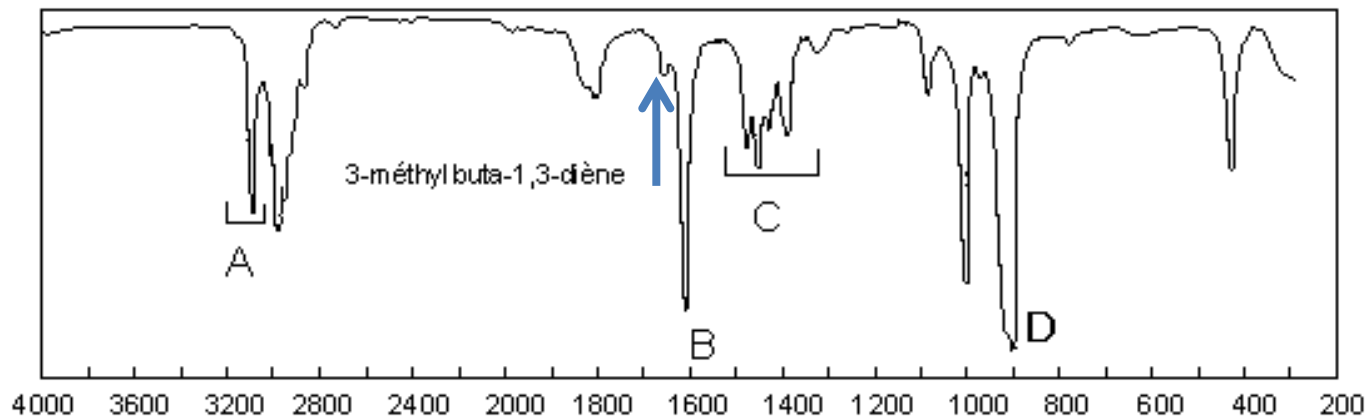
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) : 2926 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) : 2853 \text{ cm}^{-1}$

$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) : 1450 \text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) : 1375 \text{ cm}^{-1}$ $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2) : 1465 \text{ cm}^{-1}$

n.b. : les $\nu(\text{C-C})$ sont très faibles entre 1200 et 1800 cm^{-1}

4.4. Exemple

alcènes conjugués



Attribuer les vibrations A, B, C et D du spectre ci-dessus sachant les vibrations suivantes sont présentes :

$\nu(\text{=C-H})$

$\nu(\text{CH}_3)$ sym et asym

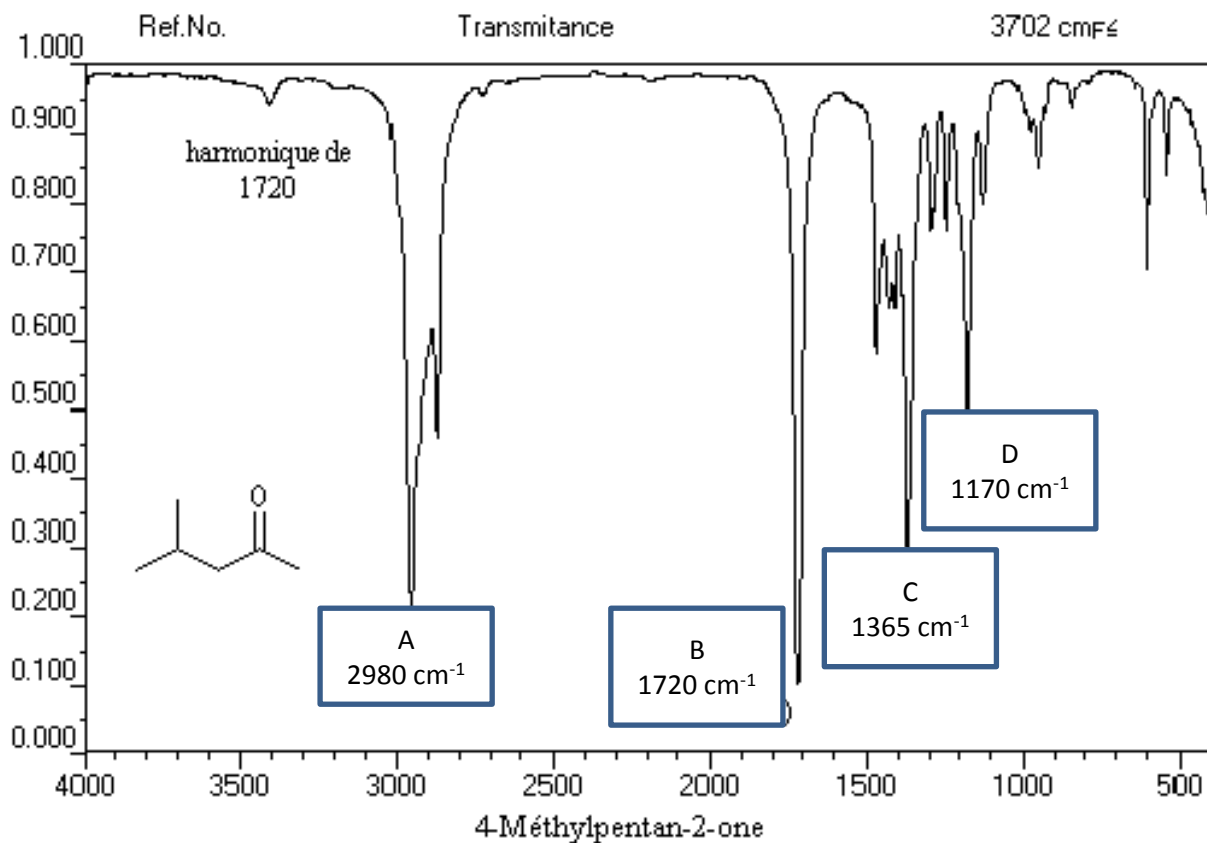
$\nu(\text{C=C})$ conjuguée sym et asym

$\delta(\text{CH}_3)$ sym et asym

$\delta(\text{=CH}_2)$

4.4. Exemple

Cétone



Attribuer les vibrations A, B, C et D du spectre ci-dessus sachant que les vibrations suivantes sont présentes :

$\nu(\text{CH})$ sym et asym

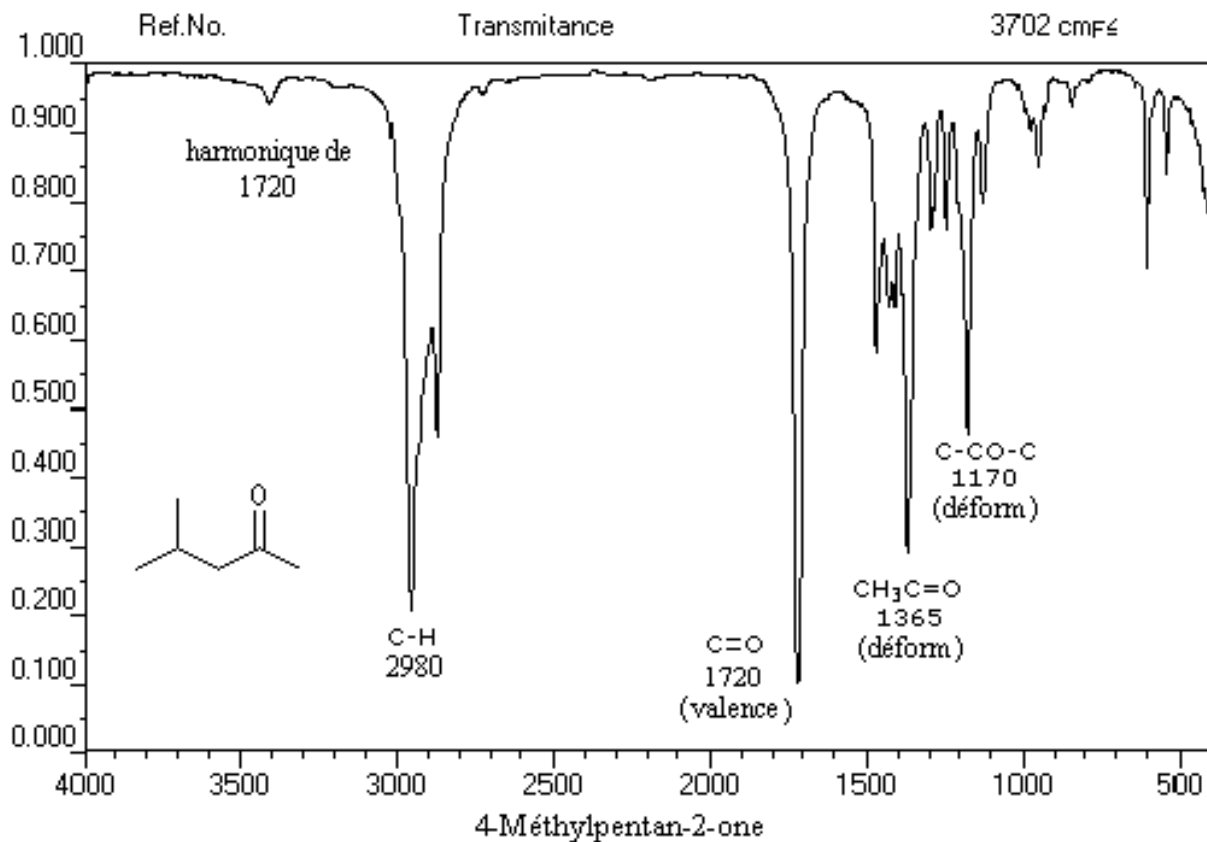
$\nu(\text{C}=\text{O})$

$\delta(\text{CH}_3)$

$\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})$

4.4. Exemple

Cétone



Attribuer les vibrations A, B, C et D du spectre ci-dessus sachant que les vibrations suivantes sont présentes :

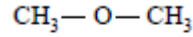
$\nu(\text{CH})$ sym et asym

$\nu(\text{C}=\text{O})$

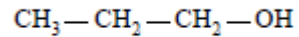
$\delta(\text{CH}_3)$

$\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})$

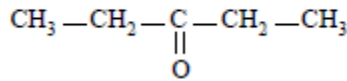
On considère les 4 molécules suivantes :



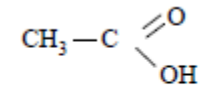
diméthylether



propanol

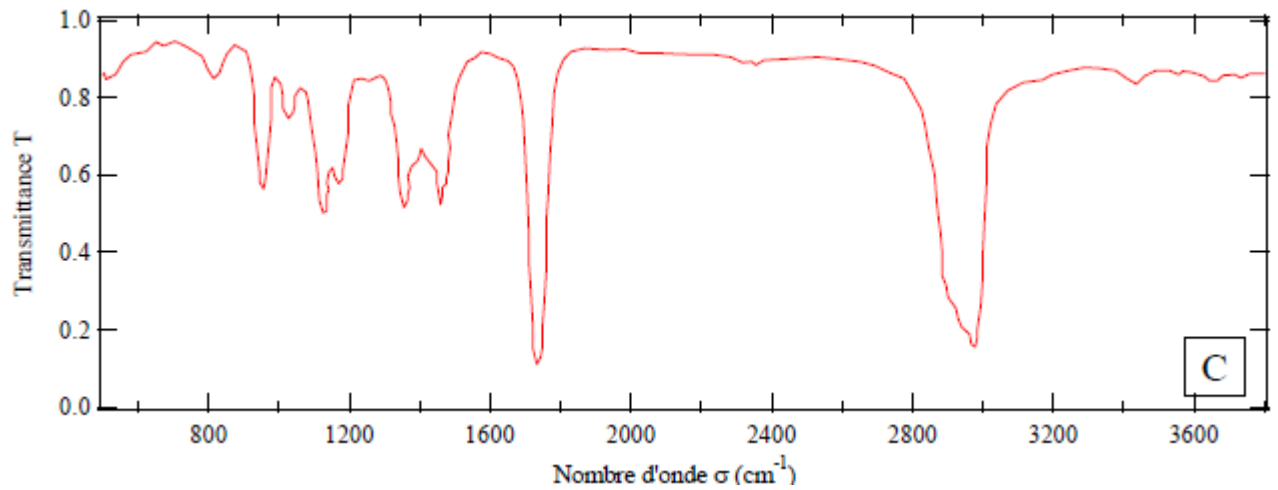
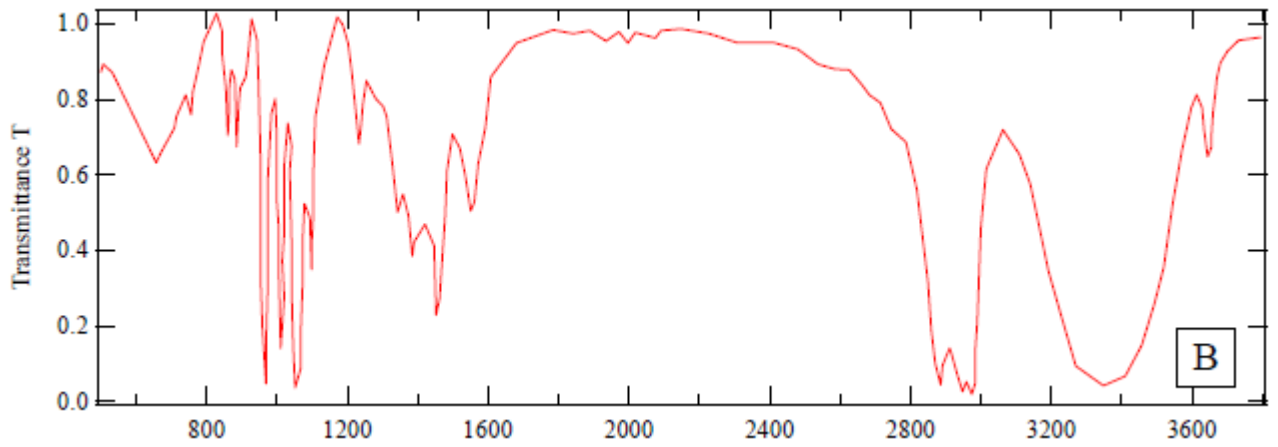
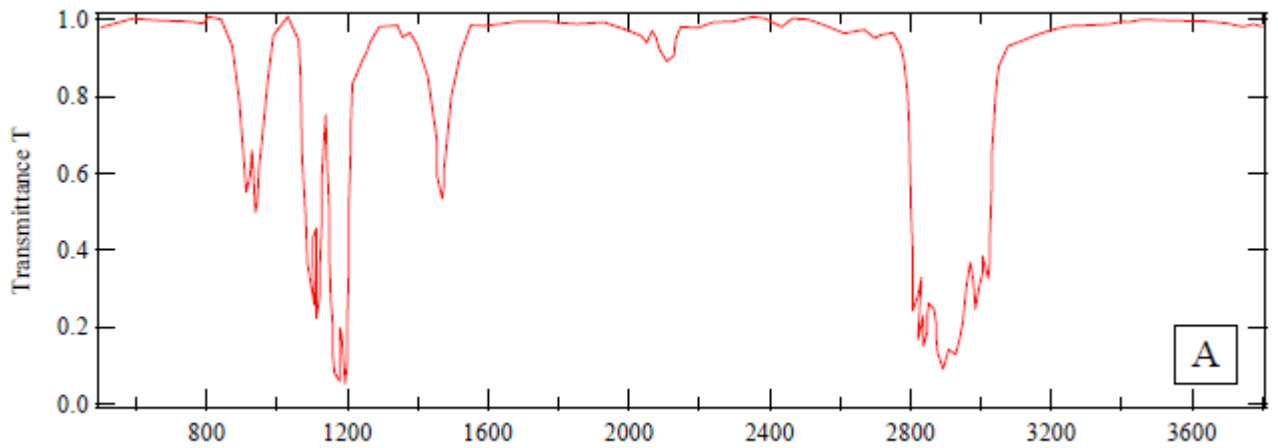


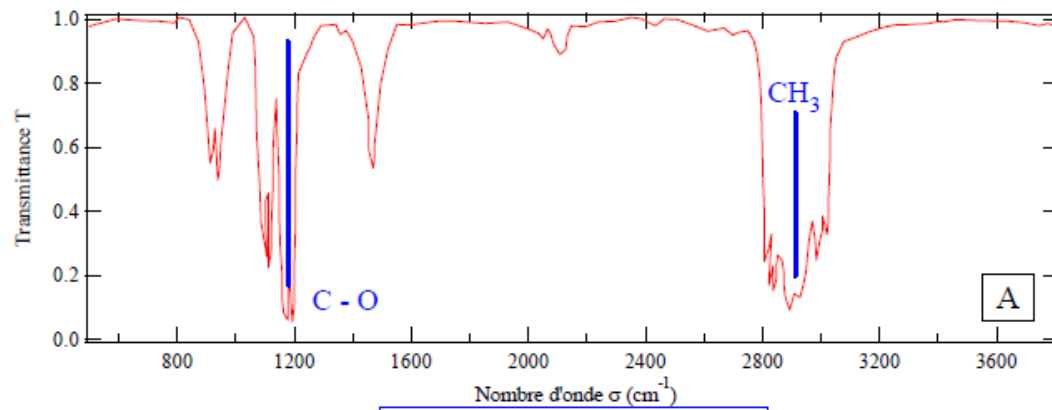
3-pentanone



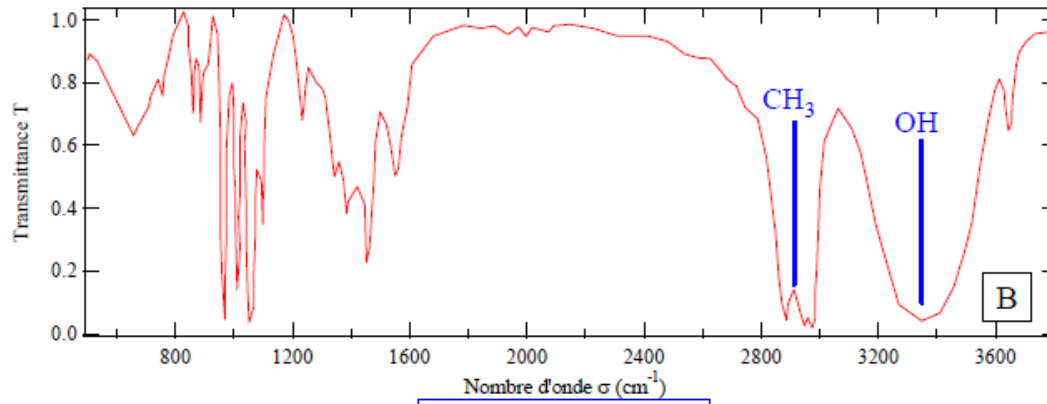
acide acétique

Attribuer les spectres ci-contre.

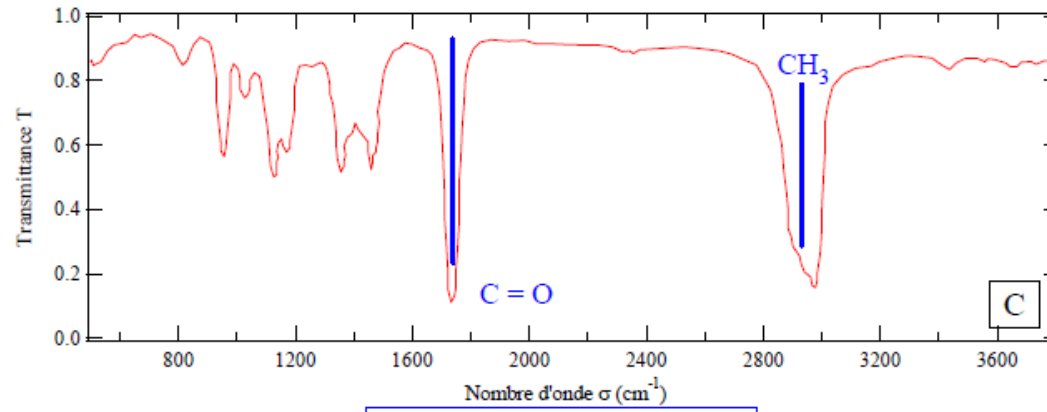




A: diméthyléther



B: propanol



C: 3-pentanone

Préparation de l'échantillon

Liquides : entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le [chlorure de sodium](#), ou le [bromure de potassium](#) ou le [fluorure de calcium](#)). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être [anhydres](#) (acétone...).

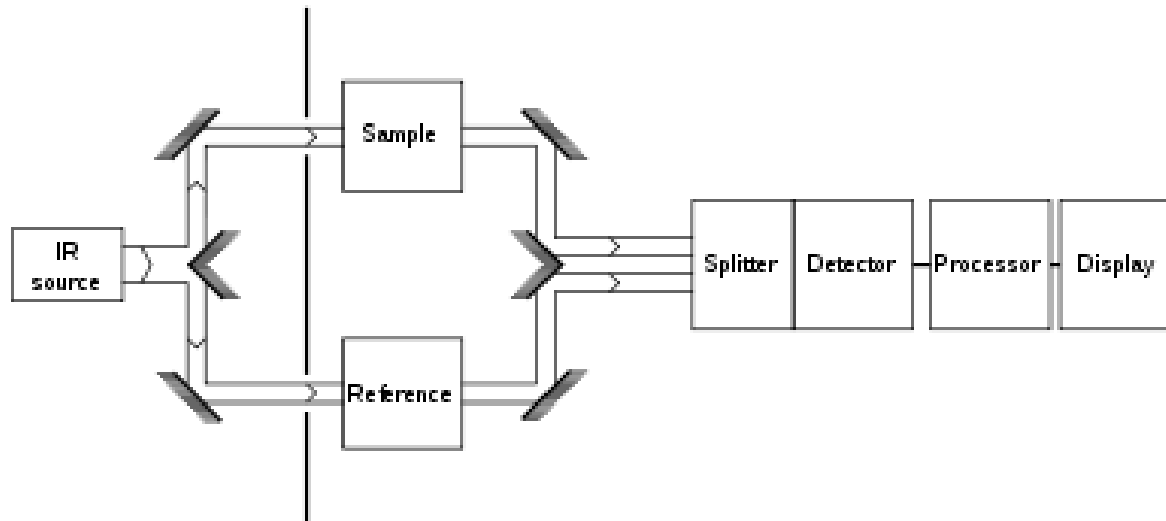
Préparation de l'échantillon

Solides:

- 1) broyer l'échantillon avec un [agent liant](#) (souvent du [nujol](#)) dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.
- 2) moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le [bromure de potassium](#)) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.
- 3) déposition de film: principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement. Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser. Cette technique permet des analyses qualitatives.
- 4) [microtomie](#): découper un film mince (de 20 à 100 μm) dans un échantillon solide. C'est l'un des plus importants moyens d'analyse des produits plastiques rejetés, par exemple, car cette technique préserve l'intégrité physique globale de l'échantillon.

Il est important de savoir que les spectres obtenus à partir de différentes méthodes peuvent présenter de légères différences entre eux en raison des états physiques des échantillons.

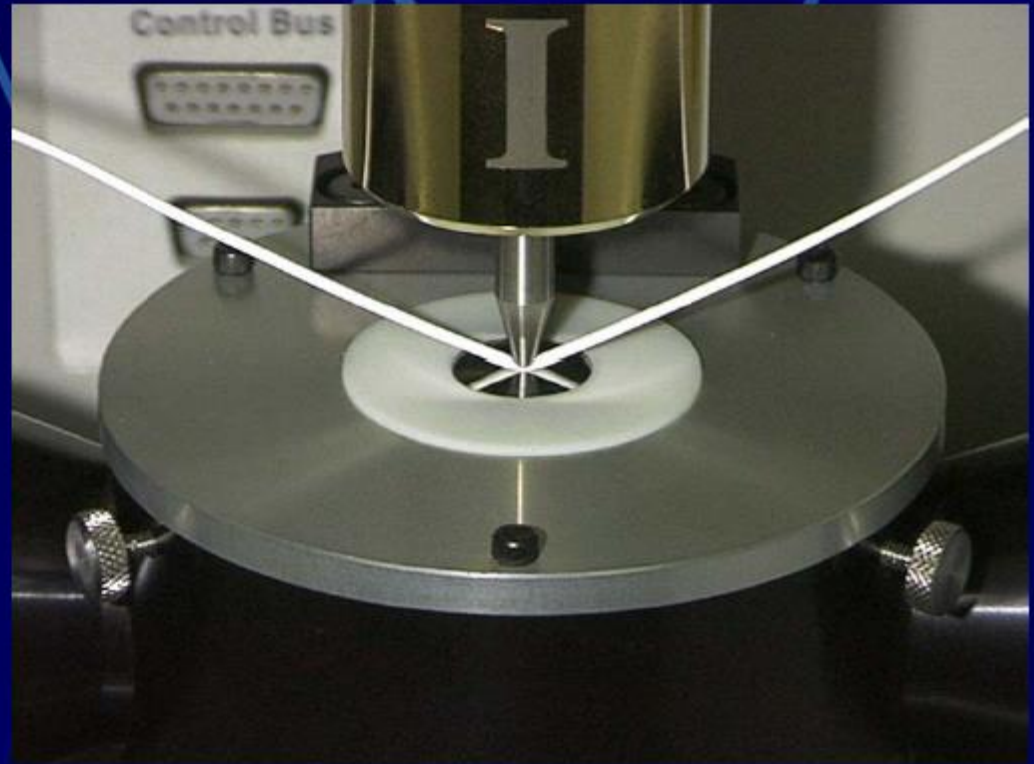
Méthode classique : Monochromateur



Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :
Interféromètre

Technologie ATR

- Reflexion totale atténuée
- Dépôt du solide ou du film
- Mesure
- Nettoyage à l'éthanol



Principe de l'ATR

- Evanescence

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_p \left(\sin^2 \theta - n_{sp}^2 \right)^{1/2}}$$

