

Chapitre B3a. Spectroscopie infrarouge (IR)

Pour déterminer la formule développée d'une molécule, on peut utiliser diverses méthodes :

- Des méthodes chimiques : on utilise des réactions tests qui permettent de mettre en évidence la présence de groupements caractéristiques. Cette méthode ne permet toutefois pas de déterminer la place des groupements dans la chaîne carbonée.
- Des méthodes physiques, le plus souvent spectroscopiques qui ont l'avantage d'être rapide, de nécessiter que quelques mg de produits. Mais elles nécessitent un appareillage coûteux.

Les techniques spectroscopiques permettent de déterminer les structures de molécules. A part la spectrométrie de masse, elles reposent sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Non destructives, elles permettent a priori la récupération de l'échantillon.

I. Interaction rayonnement - matière

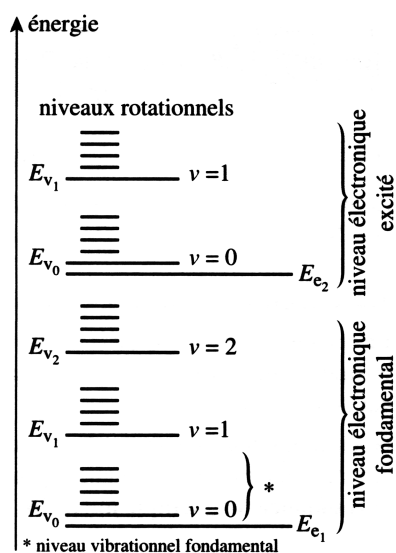
I.1 Niveaux d'énergie d'une molécule

La spectrophotométrie d'absorption est l'étude de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des entités chimiques (atomes, ions, molécules). Ces entités chimiques se trouvent en général dans leur état fondamental (énergie minimale E_1). L'absorption d'énergie électromagnétique $h\nu$ aura lieu si l'interaction onde-matière peut conduire l'entité irradiée de son état fondamental à l'un de ses états excités possibles E_e . On aura : $E_e - E_1 = h\nu$.

L'énergie interne d'une molécule (isolée en phase gazeuse) comprend d'abord une énergie cinétique de translation, non quantifiée et liée à la température ($E_t = 3/2RT$), responsable de la pression cinétique.

Il faut y ajouter l'énergie propre qui est la somme de plusieurs termes mettant en jeu des énergies de transition très différentes :

- rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie : $\Delta E_r \sim 10^{-3} \text{ eV} \sim 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre : $\Delta E_v \sim 10^{-1} \text{ eV} \sim 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- énergie des électrons, en particulier pour les électrons de valence : $\Delta E_e \sim 1 \text{ eV} \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (transitions entre OM, notamment entre HO et BV)



Si on peut observer des spectres de « rotation pure », un changement de niveau vibrationnel s'accompagne d'un changement de niveau rotationnel (visible avec un appareil de bonne résolution) et un changement de niveau électronique s'accompagne de changements de niveaux rotationnel et vibrationnel.

Remarques :

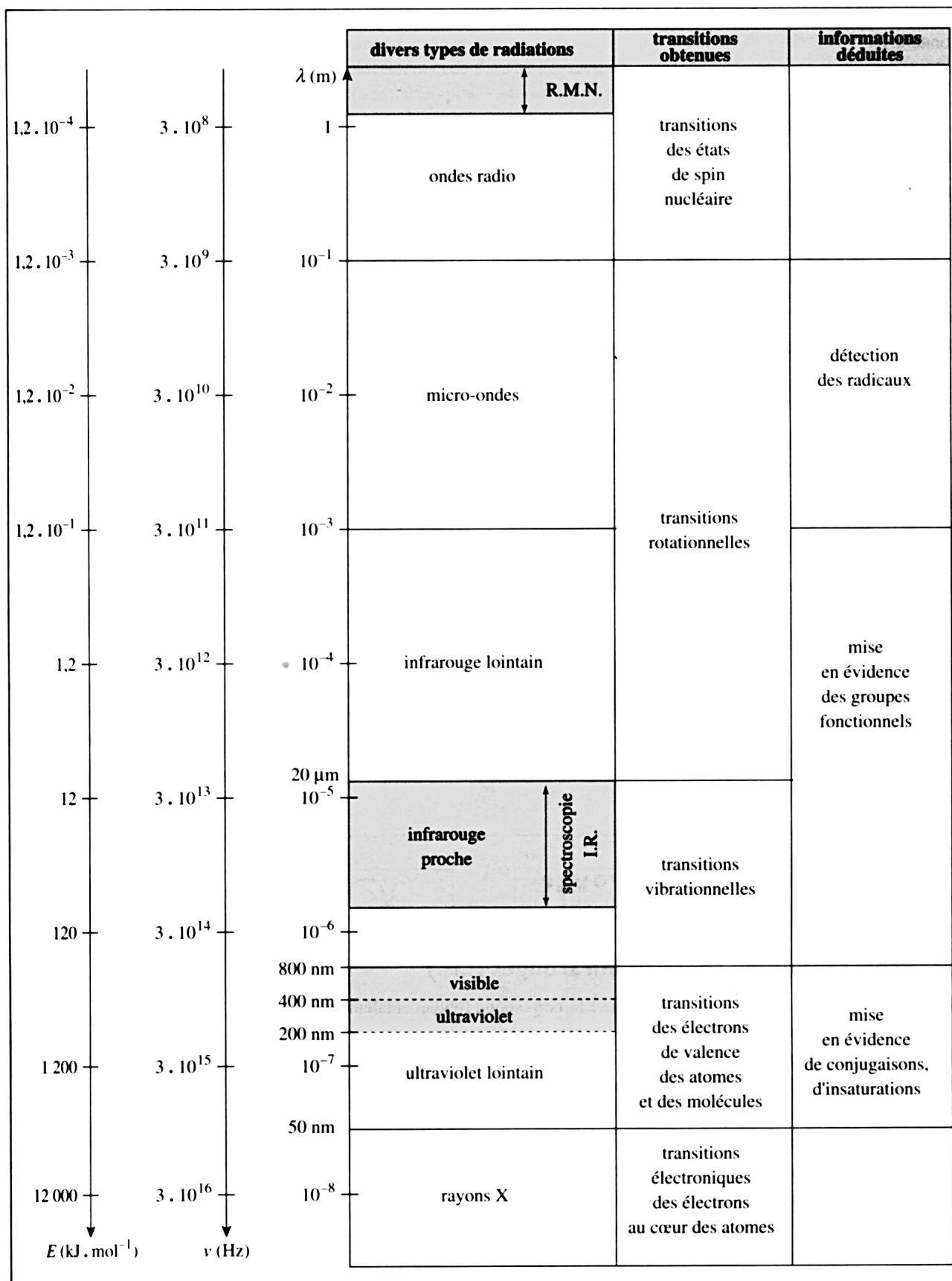
- il existe des règles de sélection qui expliquent l'intensité plus ou moins importante d'une transition
- les raies ne sont jamais infiniment fines (principe d'incertitude)

Des niveaux d'énergie existent également au sein des noyaux (états de spin nucléaire) et les transitions correspondantes ($\sim 10^{-6} \text{ eV} \sim 10^{-4} \text{ kJ.mol}^{-1}$) seront étudiées en RMN.

I.2 Spectre électromagnétique

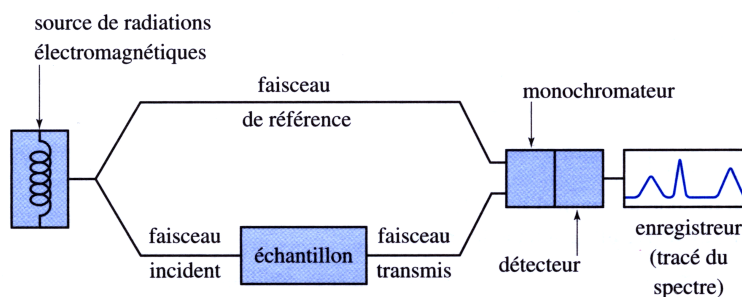
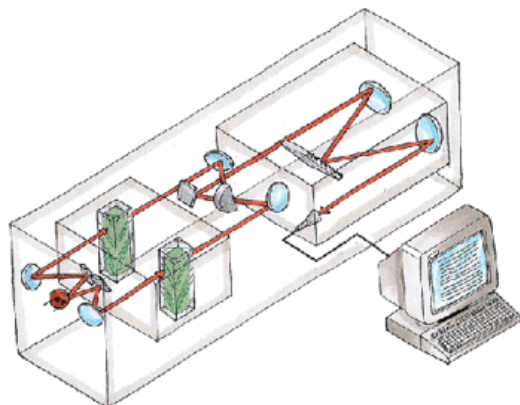
Ainsi :

- les ondes radio ($\lambda > 1 \text{ m}$) permettent les transitions des états de spin nucléaires (RMN)
- les micro-ondes ou l'infrarouge lointain ($\lambda \approx 1 \text{ mm}$) provoquent les transitions rotationnelles
- l'infrarouge proche (λ de 2,5 à 20 μm) est le domaine des transitions vibrationnelles
- la spectroscopie UV-visible (200 à 400 et 400 à 800 nm) permet d'étudier les transitions électroniques



I.3 Spectrophotomètre

Le principe d'un spectrophotomètre à double faisceau est le suivant :



On trouve couramment des spectrophotomètres à simple faisceau et il faut dans ce cas enregistrer successivement le signal de référence (souvent appelé « blanc ») puis le signal traversant l'échantillon.

En notant I_0 et I les intensités des faisceaux incident et transmis, on définit :

- la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ (exprimée en %)
- l'absorbance (ou densité optique) $A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$

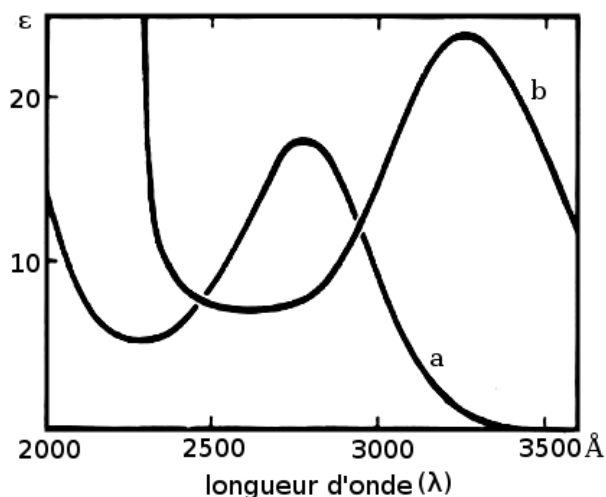
Ces grandeurs sont reliées à la composition de l'échantillon par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum \varepsilon_i \ell c_i$$

- ε le coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- ℓ la longueur de la cuve, généralement exprimée en cm
- c la concentration de l'espèce, généralement exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

I.4 Spectroscopie UV-visible

Les molécules colorées sont généralement très conjuguées, avec un déplacement vers le visible quand la conjugaison est plus importante (effet bathochrome).



a. butanone
b. but-2-énone

II. Principe de la spectroscopie infrarouge

II.1 Vibration moléculaire

La molécule, assemblage non rigide d'atomes, ressemble à un système de balles (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts de constante de raideur plus ou moins grande (les liaisons) dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées ν_0 .

Pour une liaison covalente A-B, modélisée par deux balles de masses m_A et m_B , liées par un ressort de constante de raideur k , la fréquence de vibration ν_0 vérifie :

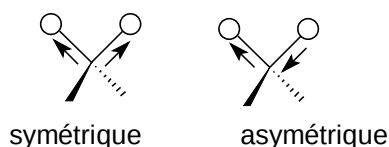
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ la masse réduite du système.}$$

Quand un rayonnement infrarouge de l'une des fréquences de vibration ν_0 de la molécule la frappe, il y a résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Le spectre d'absorption IR de la molécule comporte ainsi des bandes d'absorption, assez larges, qui correspondent aux transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle (et rotationnelle).

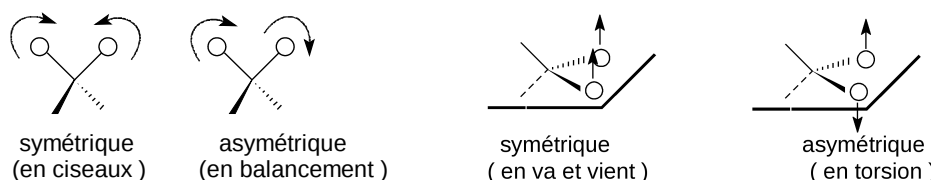
II.2 Modes de vibration

En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

- les vibrations de **valence ou d'élongation** : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison



- les vibrations de **déformation angulaire** : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan notées $\delta(d.p.)$ et les vibrations de déformation hors du plan notées $\delta(h.p.)$



III. Aspect expérimental

III.1 Préparation de l'échantillon

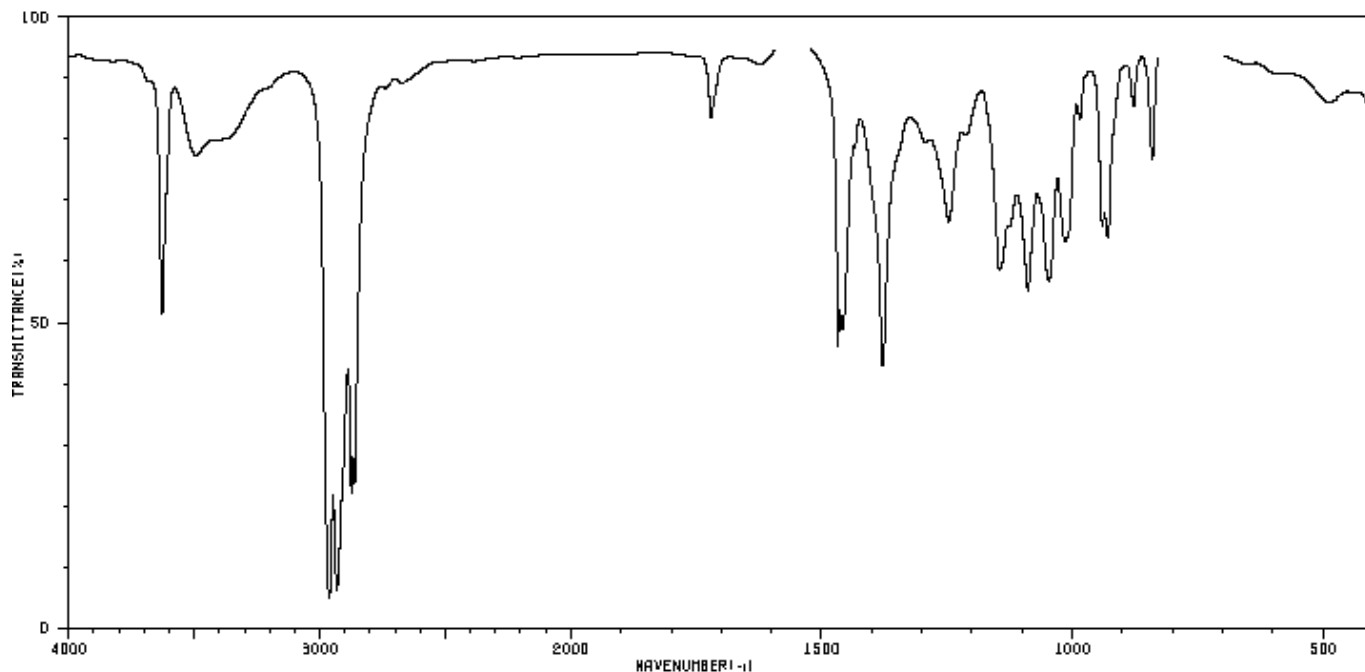
On peut enregistrer le spectre d'un corps à l'état gazeux, liquide, solide ou en solution.

- Si le corps est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, jamais en verre car le verre est opaque aux radiations infrarouges.
- Si le corps est à l'état liquide, un film est déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl (attention : il ne faut pas les laver à l'eau !).
- Si le corps est solide, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une presse hydraulique. Il peut aussi être étudié en suspension dans le nujol (mélange d'hydrocarbures paraffiniques de grandes masses molaires).
- Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général : CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .

⚡ Attention ! Il est impératif que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup.

III.2 Allure d'un spectre IR

Exemple : spectre IR de l'hexan-2-ol (en solution dans CCl₄)

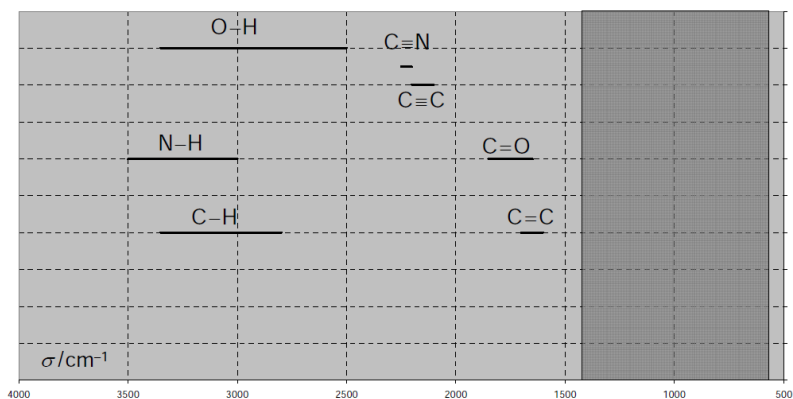


En abscisse, on porte le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} . La fenêtre spectrale utilisée par les appareils du commerce (domaine de l'infra-rouge dit « utilitaire ») s'étend de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

En ordonnée, on porte généralement la transmittance T, parfois l'absorbance A. L'infrarouge est rarement utilisé de façon quantitative.

les spectres présentés sont issus du site <http://www.aist.go.jp>

III.3 Tables simplifiées de données IR



Un site intéressant à consulter sur le sujet :

http://www.uel.education.fr/consultation/referance/chimie/spectro/infra_rouge/index.htm