

Spectrométrie INFRAROUGE

I. Introduction

Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30 kJ.mol^{-1} . Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules. Pour modéliser ces vibrations et rotations, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique : deux masses reliées par un ressort.

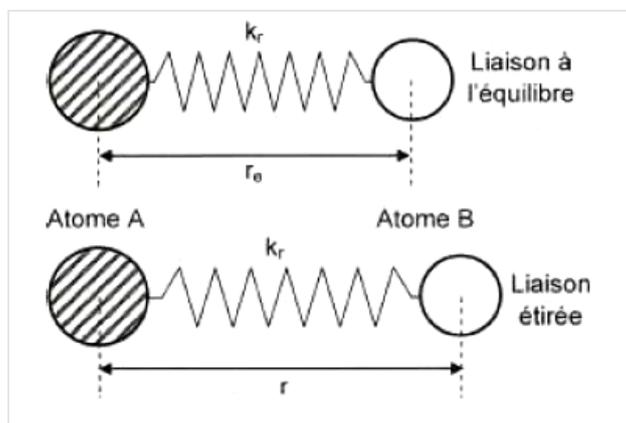


Figure 1 Modèle de l'oscillateur harmonique.

Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre r_0 , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k (N.m^{-1}) et des deux masses. La fréquence de vibration est donnée par la **loi de Hooke** :

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

k est la constante de force de la liaison, m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement et μ est la masse réduite du système

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Sachant que :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

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

En spectrométrie IR, une longueur d'onde d'absorption caractérise une fonction (alcool, carbonyle, ester.....)

Une liaison possédant un moment dipolaire nul ne donnera aucun signal en IR.

Exemple : O_2 n'est pas active en IR.

L'éthylène C_2H_4 donne des signaux en IR dus aux liaisons C-H. La liaison C=C est inactive, son moment dipolaire est nul.

II. Types de vibration

L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons.

On distingue deux modes de vibrations : vibrations d'élongation (ou allongement) et vibration de déformation.

1) Vibration d'élongation (Stretching)

Elles ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. On a deux possibilités de vibration d'élongation : *symétrique* et *asymétrique*.

2) Vibration de déformation (bending)

Elles correspondent à des modifications de l'angle de liaison. Différents types de vibration sont possibles: dans le plan et hors du plan.

Remarque :

- Les vibrations d'élongation se produisent à des nombres d'onde élevés.
- Les vibrations de déformation sont observées vers les faibles nombre d'onde.

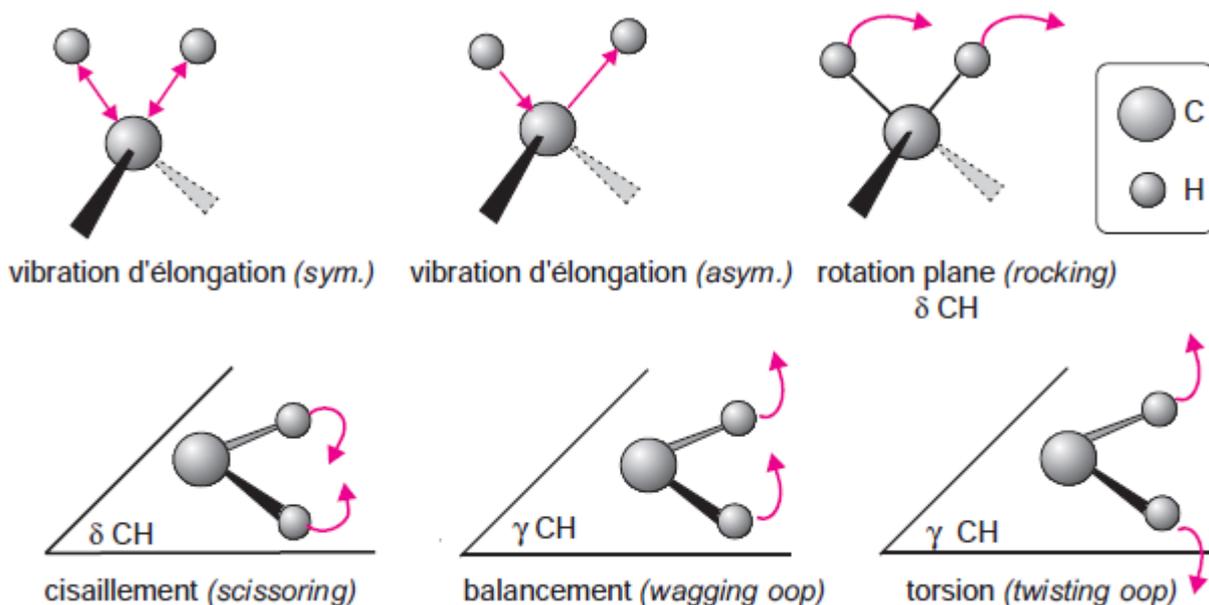


Figure 2 : Différents types de vibrations.

III. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

La région $4000-1300\text{ cm}^{-1}$: appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine: O-H (3500 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1})...

La région $900-400\text{ cm}^{-1}$: cette région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région.

La région intermédiaire $1300-900\text{ cm}^{-1}$ est appelée région de l'empreinte digitale : l'absorption dans cette zone est très complexe avec des bandes issues d'interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire.

Les principales régions d'un spectre IR:

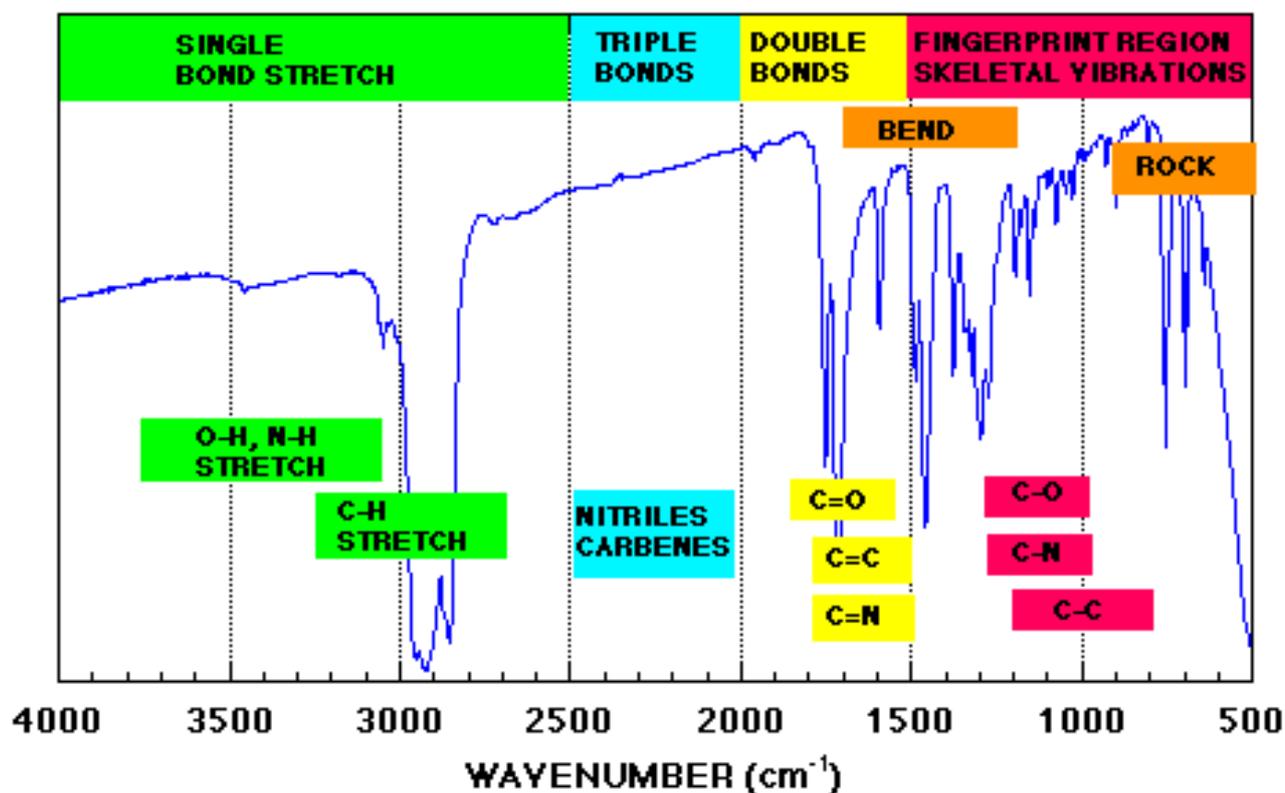


Figure 3 : Spectre infrarouge

Tableau 1 : Les principales bandes d'absorption

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C ₆ H ₅	Composés aromatiques	3 030 – 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 – 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C – C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C – Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C – I		Iodoalcane	500 – 600	Forte

IV. Appareillage

L'échantillon est incorporé sur un support qui n'absorbe pas dans l'infra rouge, le support utilisé est le **KBr**.

Un mélange homogène de KBr contenant environ 1% de l'échantillon à analyser est broyé, ensuite placé dans un moule et soumis à une très forte pression. Il est ensuite extrait du moule sous forme d'une pastille très fine.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un *spectromètre à transformée de Fourier* qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

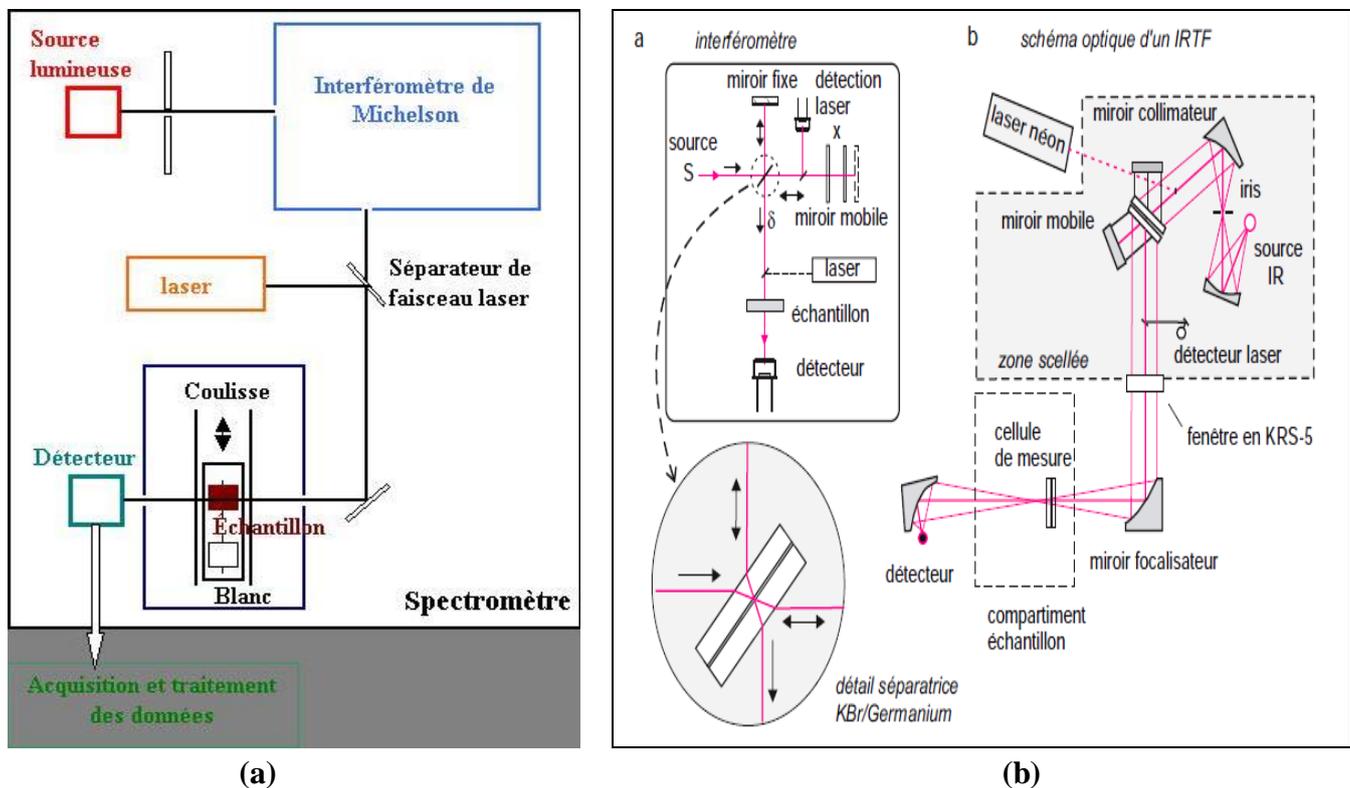


Figure 4 : (a) Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier
(b) Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier. (Source : Analyse chimique, Ed. Dunod, F et A. Rouessac)