

CHAPITRE 6 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Octobre 2013

Introduction

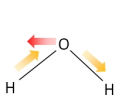
- La détermination des molécules extraites de la nature ou fabriquées au laboratoire est l'une des principales tâches du chimiste.
- Elle se réalise en plusieurs étapes, une fois que la molécule a été isolée : détermination de la formule brute (spectroscopie de masse), mesure des propriétés physiques (températures de changement d'état, densité, indice de réfraction...) et détermination de la structure (formule développée) grâce aux méthodes spectroscopiques.
- Les techniques de spectroscopie d'absorption sont basées sur le phénomène d'absorption d'énergie par la molécule ainsi que sur le comportement de la molécule suite à cette absorption.
- On étudie donc la façon dont une molécule réagit lorsqu'on la soumet à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde donnée (ou de fréquence donnée).
- Lorsque la molécule absorbe le photon, elle passe de son état fondamental à son état excité.
- On appelle spectre le graphe représentant l'énergie absorbée (ou transmise) en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence, ou du nombre d'onde).

I. Généralités sur les ondes électromagnétiques

- Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν (en Hz) ou sa longueur d'onde dans le vide λ_0 (en m).
- Ces deux grandeurs sont liées par la relation $\nu = \frac{c}{\lambda_0}$
- La dualité onde-corpuscule nous apprend qu'à cette onde est associée une particule, le photon, qui véhicule l'énergie de l'onde telle que : $E = h \cdot \nu$ où h est la constante de Planck.
- Ainsi, l'énergie portée par l'onde peut aussi s'exprimer par la relation suivante :
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda_0}$$
 h et c étant toutes deux des constantes fondamentales de la physique, on voit donc que l'énergie E est proportionnelle à une quantité $\frac{1}{\lambda_0}$.
- On définit donc une nouvelle grandeur, appelée nombre d'onde, notée σ telle que : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$. En spectroscopie infrarouge, σ s'exprime en cm^{-1} .

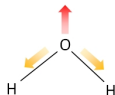
II. Vibrations des molécules soumises à un rayonnement infrarouge

- La spectroscopie infrarouge met en jeu des radiations telles que $2,5 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 16 \mu\text{m}$ soit des nombres d'onde tels que $500 \text{ cm}^{-1} \leq \sigma \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$
- L'absorption des ces radiations par les molécules se traduit par la mise en vibration des liaisons entre les atomes des molécules.
- Ces vibrations peuvent être de plusieurs natures comme le montrent les schémas suivants (vibration d'élongation dans l'axe des liaisons chimiques, vibrations de déformation perpendiculairement à l'axe des liaisons chimiques)



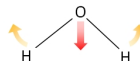
Elongation antisymétrique

$$\sigma = 3756 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 2,66 \mu\text{m}$$



Elongation symétrique

$$\sigma = 3652 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 2,74 \mu\text{m}$$



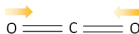
Déformation angulaire

$$\sigma = 1595 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 6,27 \mu\text{m}$$



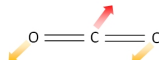
Elongation antisymétrique

$$\sigma = 2349 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 4,26 \mu\text{m}$$



Elongation symétrique

$$\sigma = 1388 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 7,20 \mu\text{m}$$



Déformation angulaire (ici hors du plan)

$$\sigma = 667 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 14,99 \mu\text{m}$$

III. Spectres infrarouge

1. Que fait-on ?

- On soumet un échantillon de matière (sous forme de film liquide ou solide) à un rayonnement électromagnétique infrarouge d'intensité I_0 et on mesure l'intensité I des ondes électromagnétiques ayant traversé l'échantillon.
- Le spectre représente la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ en fonction du nombre d'onde σ . Il s'agit du pourcentage d'énergie transmise par l'échantillon pour la longueur d'onde considérée.
- Pour différentes énergies (donc fréquence, donc nombre d'onde) de l'onde incidente, les différents groupes d'atomes présents dans la molécule analysée vont rentrer en vibration. Comme toutes les liaisons d'une molécules sont susceptibles de vibrer, un spectre infrarouge est d'aspect assez complexe...
- Néanmoins, certaines zones d'absorption sont caractéristiques de certains groupes d'atomes bien précis, ce qui permet de détecter leur présence dans la molécule analysée.

III. Spectres infrarouge

2. Utilités des spectres infrarouge

- Identifier les fonctions chimiques portées par la molécule analysée
- Vérifier la pureté d'un produit
- Suivre un processus réactionnel

III. Spectres infrarouge

3. Lecture d'un spectre infrarouge

- On s'intéresse aux bandes d'absorption caractéristiques de certains groupes d'atomes dont les nombres d'onde sont bien connus et fournis dans une table.
- On repère dans le spectre de la molécule analysée les **bandes d'absorption (ou pics), leur finesse (ou leur largeur) et leur intensité** qui sont trois paramètres permettant d'attribuer une bande d'absorption à un groupe d'atome donné.
- La comparaison des pics relevés aux données fournies dans les tables permet de détecter la présence de certains groupes d'atomes (fonctions chimiques) dans la molécule analysée.

III. Spectres infrarouge

3. Lecture d'un spectre infrarouge

- On retient que les spectres comportent schématiquement trois grandes zones :
 - ① Entre 4000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} : bandes d'élongation des principaux groupes fonctionnels (OH, NH_2 , $\text{C}=\text{O}$, etc)
 - ② Entre 1500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} : empreinte digitale (zone complexe comprenant de nombreuses vibrations), peu utilisée **SAUF** pour ce qui est des bandes d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{O}$ (alcools, esters, éthers, etc) vers 1070 cm^{-1}
 - ③ Entre 1000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} : zone utile pour les structures éthyléniques ($\text{C}=\text{C}$) et aromatiques (noyaux benzéniques notamment)

EXERCICES POUR LE 04/11/2013 : PP123-128 n°8, 16, 21 et 24