

Chapitre II

Spectrométrie Infrarouge

I. Introduction

On considère un système constitué de deux atomes, de masses m_1 et m_2 sont reliés par une liaison chimique, semblable à un **ressort**. Lorsque le système masse-ressort-masse subit des perturbations sur son état d'équilibre, cet ensemble peut vibrer.



Figure II.1 Système masse-ressort-masse pour une molécule diatomique

Pour une molécule, il faut cependant utiliser la **mécanique quantique** pour obtenir une description fidèle aux observations expérimentales. Ce cas d'étude porte d'ailleurs le nom **d'oscillateur harmonique**. Les **énergies de vibration de la molécule sont quantifiées**, et satisfont la relation (non exigible) :

$$E_{vib} = h\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

v est un **nombre entier, positif ou nul**, servant à repérer les différents **états vibrationnels**

$E_{vib} = \frac{h}{2\pi}$ où h est la constante de Planck $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ j}\cdot\text{s}^{-1}$. $\omega_0 = 2\pi \nu_0$ est une **pulsation** (en rad/s) où ν_0 est la **fréquence** associée (en Hz). Aussi, $h\omega_0 = h \cdot 2\pi \cdot \nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0}$, avec $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$ et λ_0 la longueur d'onde correspondante (en m). Comme un système masse-ressort classique, la **fréquence d'oscillation** ν_0 s'écrit :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Où

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

La **masse réduite** du système (en kg) et k la constante de raideur (ou « constante de force ») de la liaison (en N/m). La fréquence ν_0 dépend ainsi de la molécule étudiée

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 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 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.

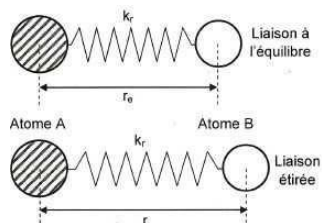


Figure II.1 Modèle de l'oscillateur harmonique.

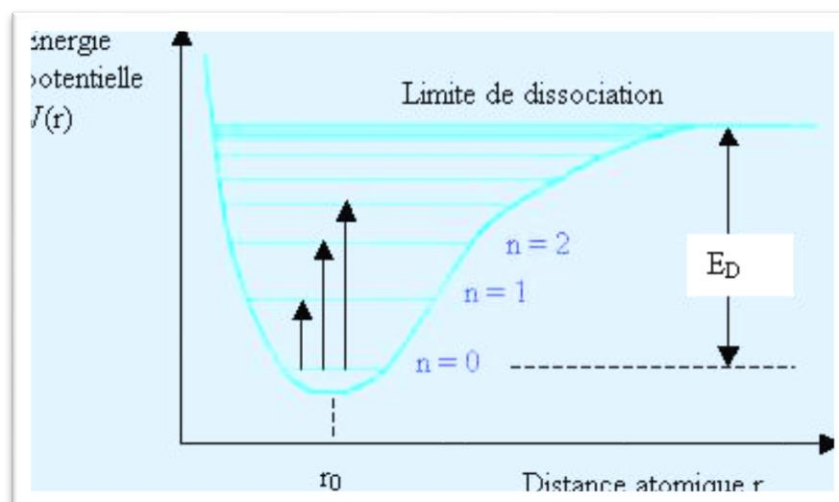
Si on écarte les deux masses de la distance d'équilibre r_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui dépend de la constante de raideur du ressort k (N.m^{-1}) et des deux masses.

La fréquence de vibration est donnée par la loi de Hooke :

1. Vibrations dans les molécules diatomiques

Considérons une molécule diatomique A-B et notons r la distance internucléaire. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe suivante (fig. 1), dite courbe de Morse, dont le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre r_0 .

Figure 1. Énergie potentielle de liaison en fonction de la distance internucléaire.



Autour de cette position, nous pouvons effectuer un développement limité dont le premier terme non nul sera en $(r-r_0)^2$. Ainsi, au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle peut s'exprimer sous la forme :

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_0)^2$$

qui correspond à l'énergie d'un oscillateur harmonique, modèle que nous utiliserons pour étudier les vibrations de la liaison A-B.

1.1. L'oscillateur harmonique en mécanique classique

Nous nous placerons dans le référentiel barycentrique du système (A, m_A), (B, m_B), galiléen dès lors que le système est isolé, l'étude peut alors se ramener à celle d'une particule de

$$\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b}$$

masse, dite masse réduite, définie par sa position r (égale à la distance internucléaire) par rapport au centre d'inertie.

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

où, soit, ce qui constitue la **loi de Hooke**.

Nous voyons que la fréquence propre du système dépend de la masse réduite μ et de la force de la liaison, comme le montrent les résultats expérimentaux suivants :

Liaison

Nombre d'onde (cm^{-1})

C-H	3000
C-D	2100
C-Cl	700

Liaison

Nombre d'onde (cm^{-1})

C \equiv C	2200
C=C	1640
C-C	1000

Liaison

Nombre d'onde (cm^{-1})

C \equiv O	2700
C=O	1715
C-O	1100

Liaison

Nombre d'onde (cm^{-1})

O-H	3500
N-H	3300
C-H	3000

Même s'il permet d'expliquer les fréquences d'absorption, le modèle classique ne permet pas de décrire le comportement d'un système soumis à une onde électromagnétique, c'est pourquoi nous allons devoir recourir à une étude quantique, plus pertinente.

.5 Spectre d'absorption de l'oscillateur harmonique

Les variations d'énergie de la molécule peuvent seulement se produire entre les niveaux d'énergie totale possibles. La nécessité de variation du moment dipolaire pour qu'il y ait absorption ou émission de radiation impose des **règles de sélection**. On peut montrer théoriquement que les seules transitions permises doivent satisfaire la relation :

$$\Delta v = \pm 1.$$

Le signe \pm indique que si la molécule peut absorber de la lumière. Le chemin inverse est aussi possible : on observe le phénomène de l'émission et la règle de sélection devient : $\Delta v = -1$.

L'énergie $\bar{\nu}$ correspondant au passage de $v = 1$ à $v = 0$ (donc en émission) peut être facilement calculée. Nous avons :

$$\bar{\nu} = \frac{E(v=1) - E(v=0)}{hc} = \frac{h}{c} \left[1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] = \nu/c$$

h est la constante de PLANCK et c la vitesse de la lumière. En absorption, nous n'envisageons pas les transitions qui ne partent pas du niveau $v = 0$ car à la température ordinaire (à laquelle ont lieu en général les expériences d'absorption) pratiquement toutes les molécules sont dans l'état $v =$

On représente le plus souvent la quantité ν/c par ω_e . Ce nombre ω_e à la dimension d'un nombre d'onde et s'exprime donc en cm^{-1} . Il ne représente pas autre chose que la fréquence de vibration propre de la molécule exprimée en nombre d'onde. Le modèle harmonique explique l'existence de la bande fondamentale caractéristique de chaque molécule, mais pas la présence des autres bandes que nous avons appelées harmoniques.

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.

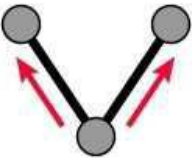
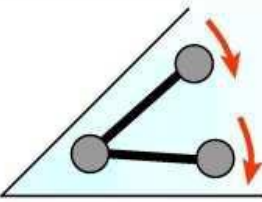
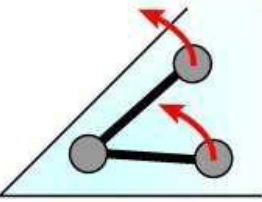
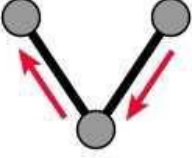
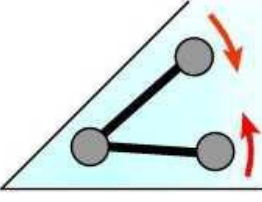
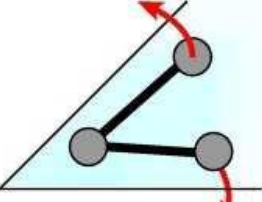
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <p>symétrique</p>	 <p>bascule (rocking)</p>	 <p>balancement (wagging)</p>
 <p>asymétrique</p>	 <p>cisaillement (scissoring)</p>	 <p>torsion (twisting)</p>

Figure II.2 Différents types de vibrations.

III. Spectres IR et absorptions caractéristiques des liaisons

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

-1

La région 4000-1300 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 900-650 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 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.

1) Les alcanes

Les spectres IR des alcanes présentent les bandes des vibrations d'élongation ν et de déformations δ des liaisons C-H et C-C.

δ (C-C) apparaissent dans le domaine $\bar{\nu} < 500 \text{ cm}^{-1}$, elles ne sont pas toujours observées.

ν (C-C) apparaissent dans le domaine $1200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. étant faibles, ces bandes n'aident pas à l'identification.

δ (C-H) apparaissent dans le domaine 1475-1340 cm^{-1} elles sont de forte intensité

ν (C-H) apparaissent dans le domaine 3000-2840 cm^{-1} elles sont de forte intensité

	CH ₃	CH ₂
ν_{as}	2962 cm^{-1}	2926 cm^{-1}
ν_{s}	2872 cm^{-1}	2853 cm^{-1}
δ_{as}	1450 cm^{-1}	1465 cm^{-1}
δ_{s}	1375 cm^{-1}	

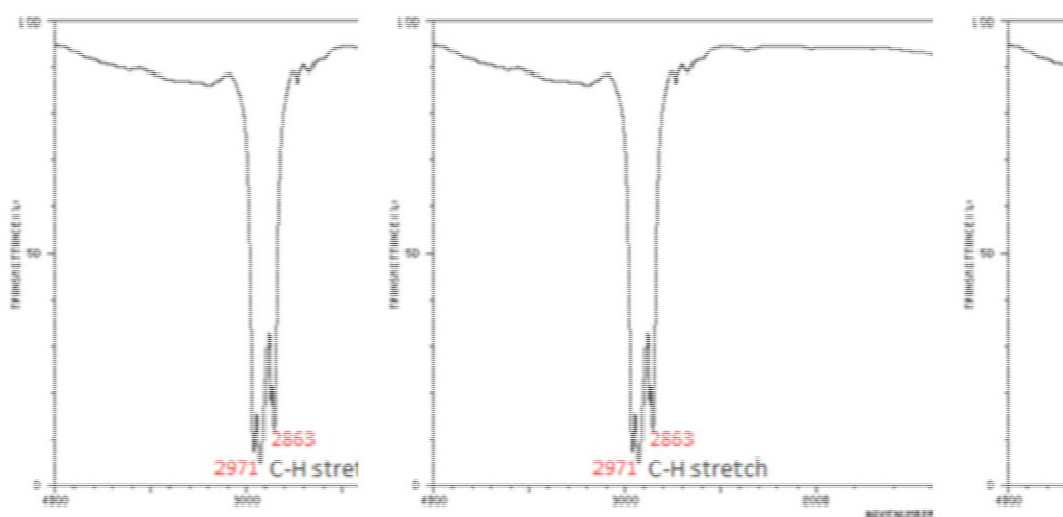


Figure II.3 Spectre IR de l'octane.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

2) Alcanes cycliques

La bande de vibration d'élongation de la liaison C-H, ν (C-H) apparaît dans la zone : 3100-2990 cm^{-1} . L'augmentation de la tension dans le cycle augmente la fréquence de vibration. S'il n'y a pas de tension, la bande de vibration d'élongation ν (C-H) apparaît à la même

Dans le cas de δ (C-H), la cyclisation diminue la fréquence de vibration :

Exemple :

	Cyclohexane	hexane
δ (C-H)	1452 cm^{-1}	1468 cm^{-1}

3) Les alcènes

Trois bandes de vibration sont possibles ν (C=C), ν (C-H) et δ (C-H). Les fréquences de vibration dépendent du mode de substitution de l'alcène, et de la conformation (cis et trans)

ν (C=C) : 1680-1610 cm^{-1}

ν (C-H) : 3095-3010 cm^{-1}

δ (C-H) : 1000-650 cm^{-1}

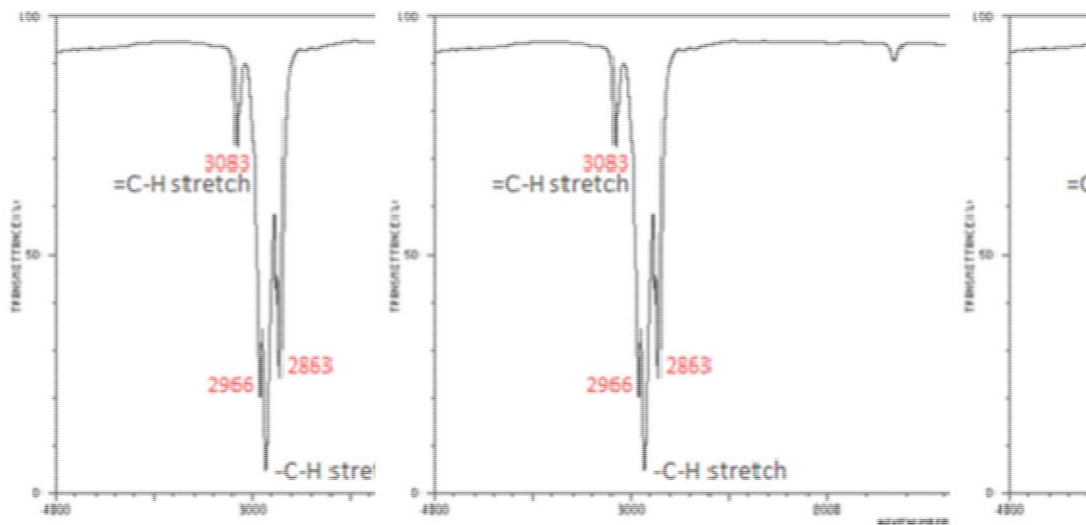


Figure II.4 Spectre IR du 1-octène.

(s ource : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

4) Les alcynes

Les bandes caractéristiques de s alcynes sont :

ν (HC≡CH) : 2100-2260 cm^{-1}

ν (C-H) : 3330-3267 cm^{-1}

δ (C-H) : 700-610 cm^{-1}

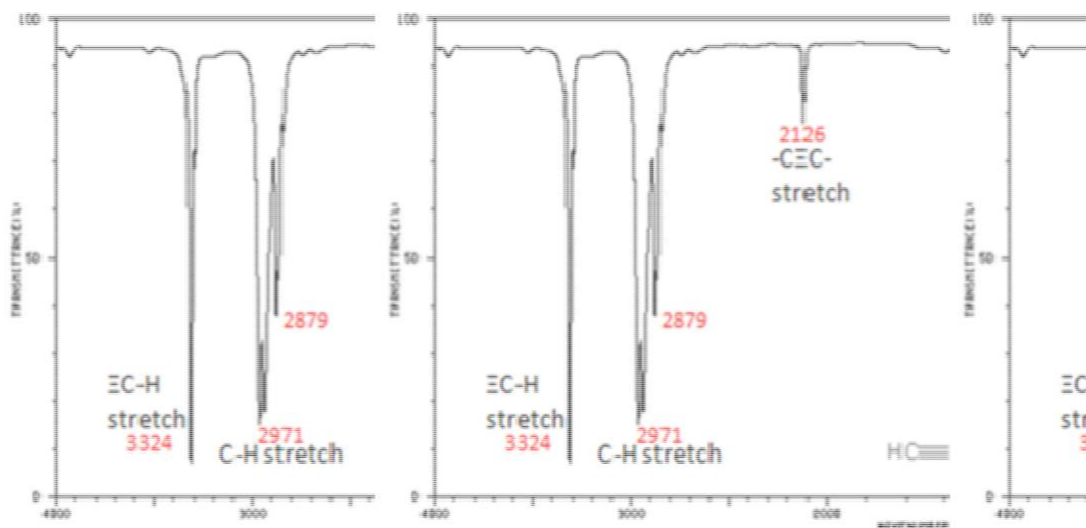


Figure II.5 Spectre IR du 1-hexyne.

5) Les aromatiques

Les aromatiques présentent des bandes de vibration avec lesquelles ils peuvent être identifiés facilement :

$$\nu(\text{C}=\text{C}) : 1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-H}) : 3100\text{-}3010 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(\text{C-H}) : 900\text{-}690 \text{ cm}^{-1}$$

La position de ces bandes dépend de la substitution du cycle, donc du nombre de H voisins.

Groupement	Bande $\delta(\text{C-H})$	Degré de substitution
5 H voisins	710-685 cm^{-1}	mono substitution
4 H voisins	760-740 cm^{-1}	1,2 di substitution
3H voisins	800-770 cm^{-1}	1,2,3 tri substitution 1,3 di substitution
2H voisins	840-800 cm^{-1}	tétra substitution 1,3,4 tri substitution 1,4 di substitution
1 H	900-800 cm^{-1}	

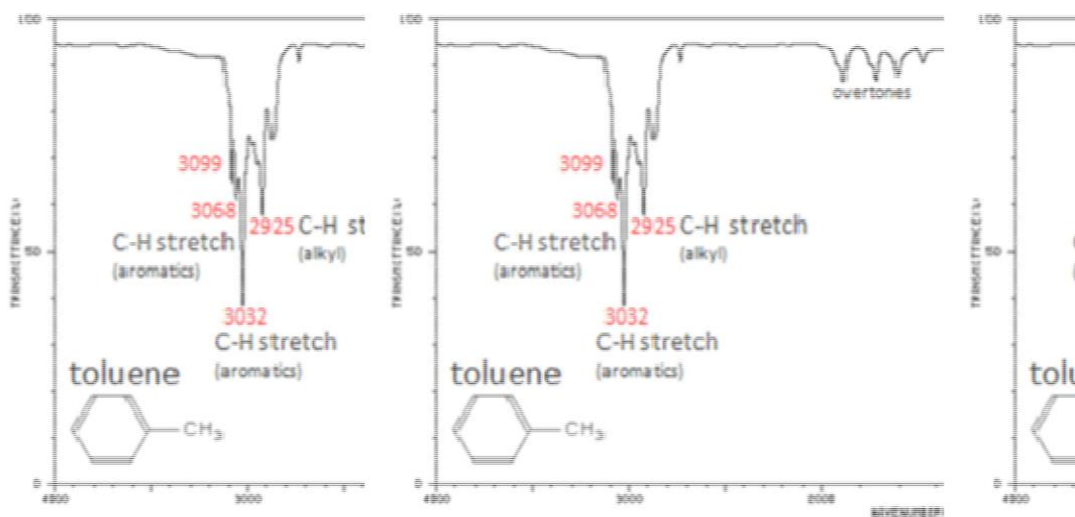


Figure II.6 Spectre IR du toluène.

On peut récapituler pour la liaison C-H par le tableau suivant :

Liaison	Type de composé	Mode de vibration	$\bar{\nu}$	Intensité
C-H	Alcanes	ν	2970-2850 cm^{-1}	Forte
		δ	1470-1340 cm^{-1}	Forte
C-H	Alcènes	ν	3095-3010 cm^{-1}	Moyenne
		δ	995-675 cm^{-1}	Forte
C-H	Alcynes	ν	3330-3267 cm^{-1}	Forte
		δ	700-610 cm^{-1}	Forte
C-H	aromatiques	ν	3100-3010 cm^{-1}	Moyenne
		δ	900-690 cm^{-1}	Forte

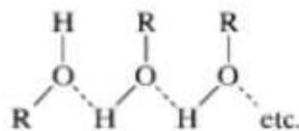
6) Les alcools et phénols

Les bandes caractéristiques proviennent des élongations ν (O-H) et ν (C-O) et de la déformation δ (O-H).

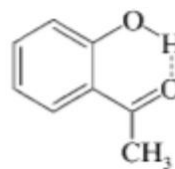
Vibration d'élongation ν (O-H) : ces bandes de vibration sont très larges et caractéristiques de la fonction alcool.

Les OH libres absorbent intensément entre 3700-3584 cm^{-1} .

Les OH sont souvent impliqués dans les liaisons à pont hydrogène, ce qui affecte la fréquence de vibration de ν (O-H).



Liaison H intermoléculaire



Liaison H intramoléculaire

Vibration d'élongation ν (C-O) : 1260-1000 cm^{-1} .

Vibration de déformation δ (O-H) : dans le plan : 1420-1330 cm^{-1} et hors du plan: 769-650 cm^{-1}

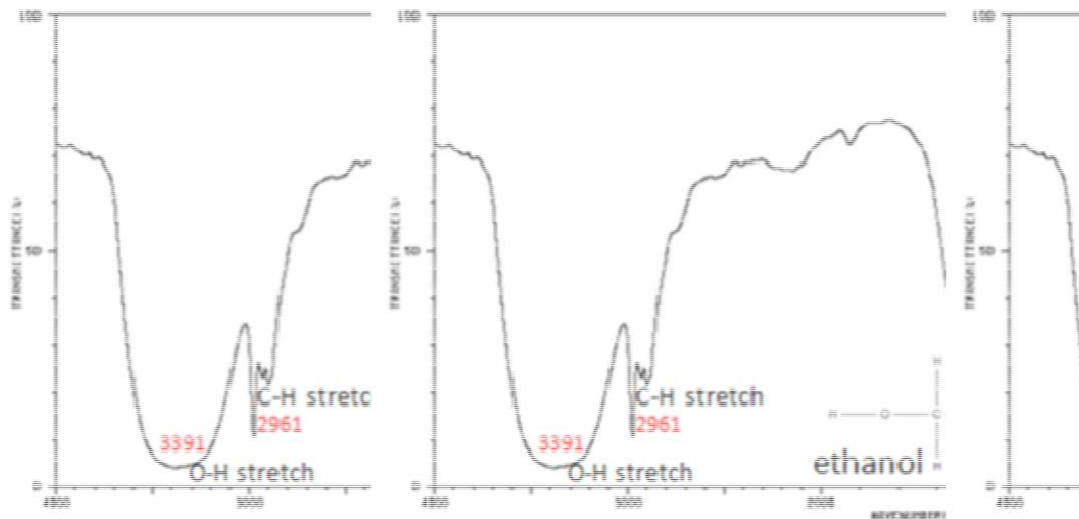


Figure II.7 Spectre IR de l'éthanol.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

7) Aldéhydes et cétones

La fonction carbonyle est l'une des fonctions qu'on caractérise très facilement par infra rouge par la vibration d'élongation $C=O$ qui présente une bande très intense et fine entre $1870-1540\text{ cm}^{-1}$.

Ils se caractérisent également par la vibration d'élongation et de déformation $C-CO-C$ dans le domaine $1300-1100\text{ cm}^{-1}$

Dans le cas des aldéhydes, on a aussi la vibration d'élongation $\nu(C-H)$: $2830-2695\text{ cm}^{-1}$

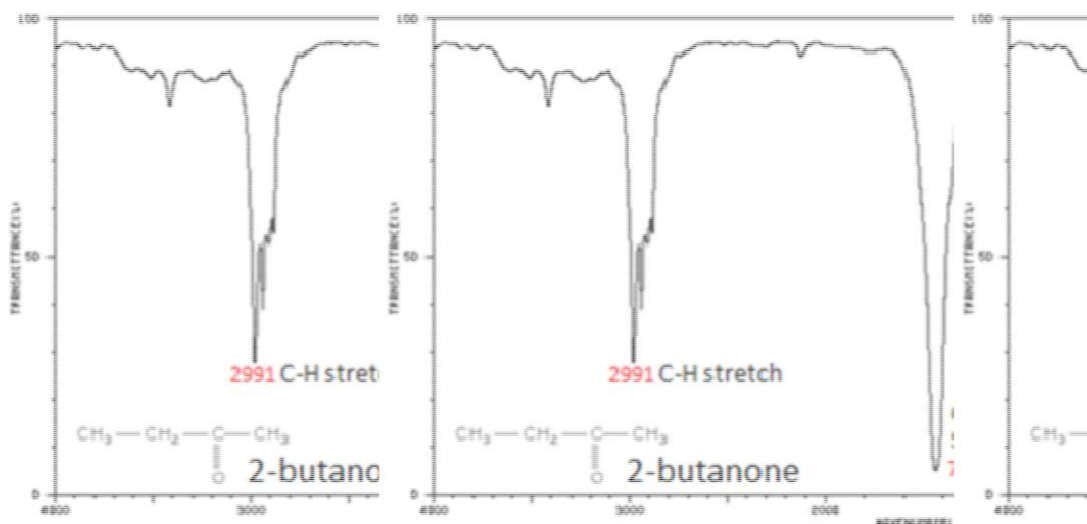


Figure II.8 Spectre IR de la butanone.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

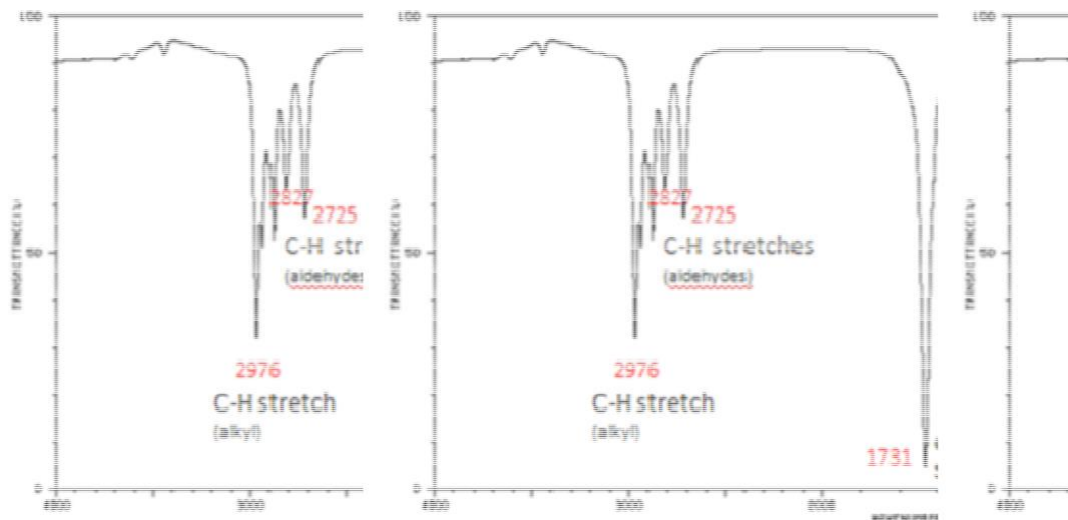
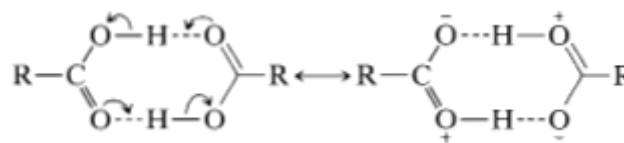


Figure II.9 Spectre IR du butylaldehyde.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

8) Acides carboxyliques COOH

En solution ou à l'état solide, les acides carboxyliques existent sous forme de dimère à cause des fortes liaisons hydrogène.



La bande de vibration d'élongation de la liaison O-H libre apparaît uniquement pour les solutions très diluées vers 352 cm^{-1} .

Dans le cas des dimères, cette bande apparaît dans le domaine $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ à cause des fortes liaisons hydrogène.

La bande de vibration ν (C=O) apparaît dans le domaine $1760\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, elle est plus intense que celles des aldéhydes et cétones sa position dépend de la présence de liaison H

Deux autres bandes sont caractéristiques des acides carboxyliques, celle de la vibration d'élongation ν (C-O) qui apparaît dans le domaine $1320\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$, et celle de la déformation δ (O-H) dans la zone $1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$

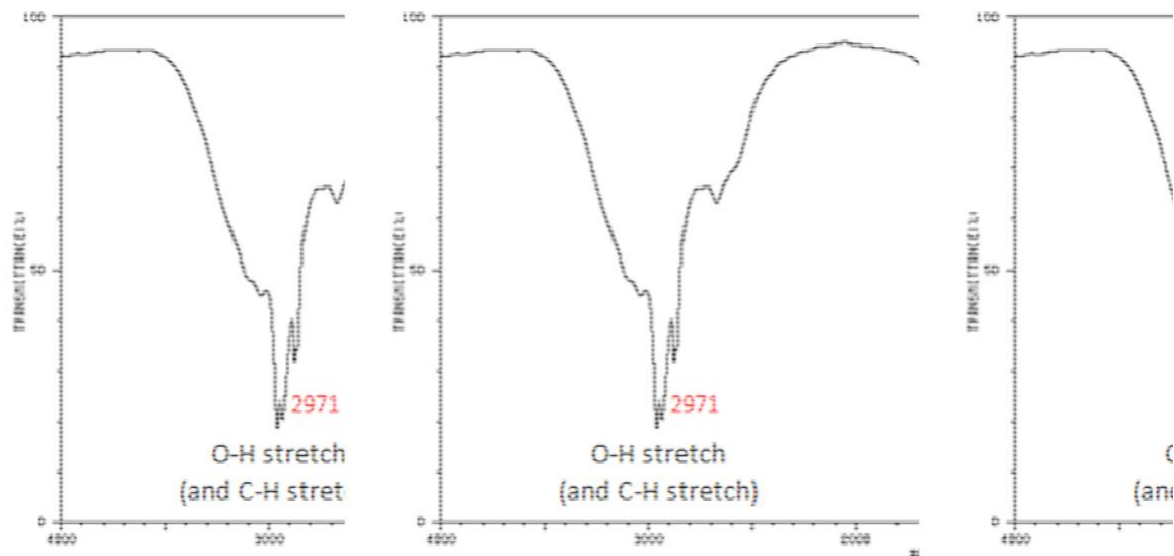


Figure II.10 Spectre IR de l'acide hexanoïque.

(source : <http://chemwiki.ucdavis.edu/>)

9) Amines

Les amines primaires $-NH_2$ présentent deux bandes de vibration ν (N-H), l'une dans le domaine $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ et l'autre dans le domaine $3330-3250\text{ cm}^{-1}$.

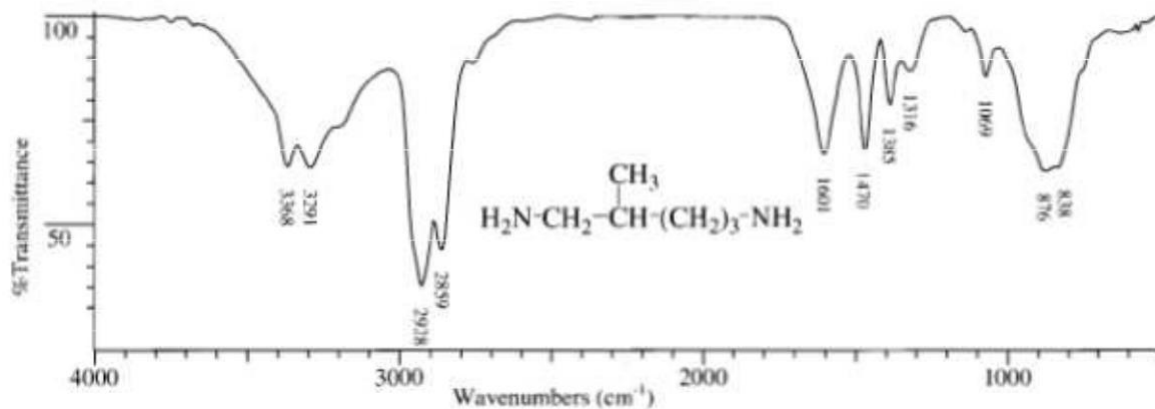


Figure II.11 Spectre IR du 2-méthylpentane 1,5-diamine .

(source: spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

Les amines secondaires présentent une seule bande de vibration ν (N-H) dans le domaine $3350-3310\text{ cm}^{-1}$.

Ces bandes sont plus fines que celles de ν (O-H).

Les amines sont caractérisées aussi par la présence des bandes suivantes :

La bande de déformation δ (N-H) d'intensité moyenne à forte dans le domaine $1650-1580\text{ cm}^{-1}$ pour les amines primaires, et aux alentours de 1515 cm^{-1} dans le cas des amines secondaires.

La bande d'élongation ν (C-N) d'intensité faible à moyenne dans le domaine $1250-1020\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aliphatiques, et dans le domaine $1342-1266\text{ cm}^{-1}$ pour les amines aromatiques.

10) Les nitriles

Les nitriles présentent une bande caractéristique de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ dans le domaine $2280-2210\text{ cm}^{-1}$.

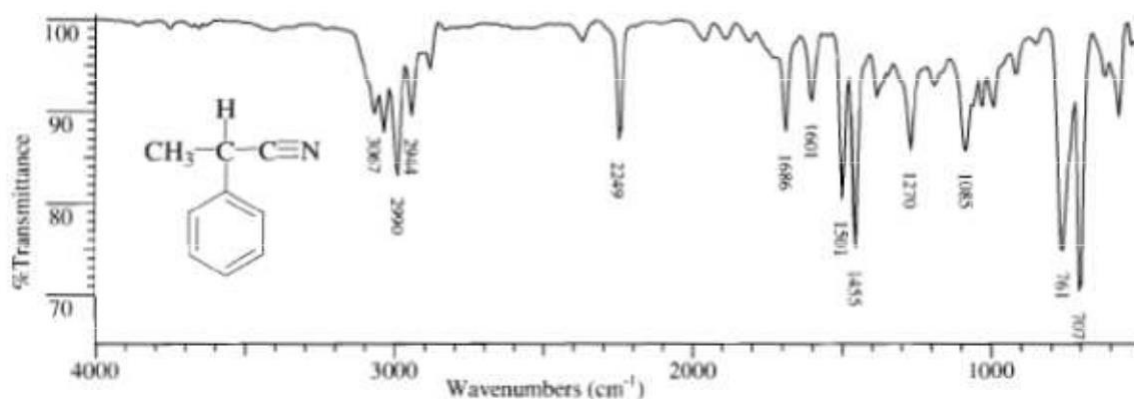


Figure II.12 Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

IV. Appareillage

L'échantillon est incorporé sur un support qui n'absorbe pas dans l'infrarouge, 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 transformé et 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 recombinent, 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.

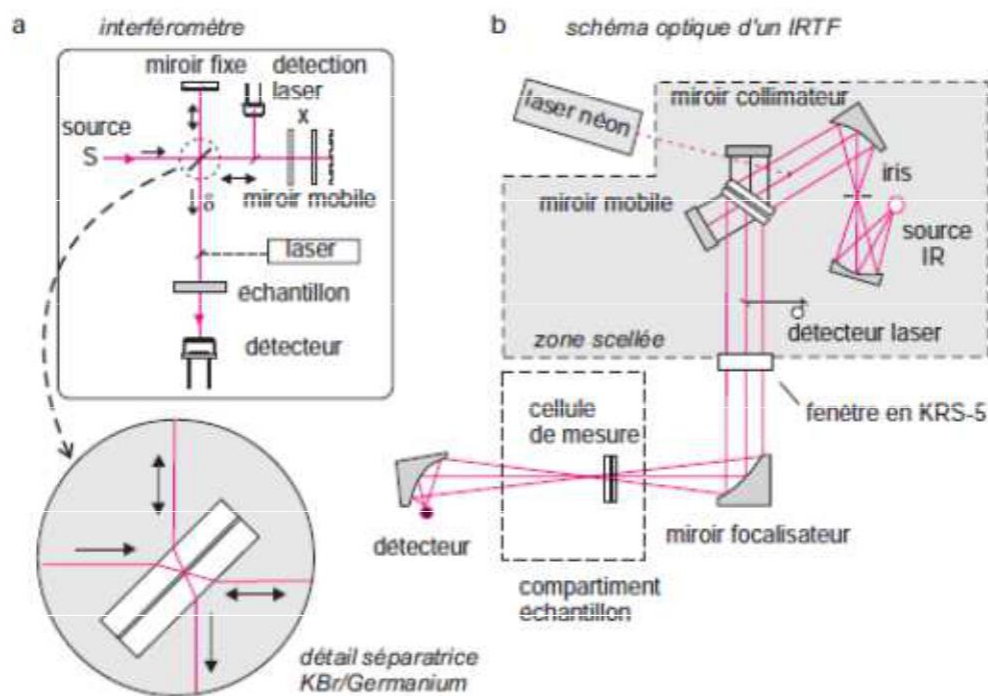


Figure II.13 : Montage optique d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Série d'exercices N°02**Exercice 01 :**

Le chlorure d'hydrogène gazeux présente un pic à 2890 cm^{-1} dû à la vibration d'élongation de la liaison H-Cl.

- 1) Calculer la constante de rappel de la liaison H-Cl.
- 2) Calculer le nombre d'onde du pic d'absorption de la liaison D-Cl en admettant que la constante de rappel est égale à celle de la liaison H-Cl. Conclure.

^2D : deutérium (isotope de l'hydrogène).

Exercice 02 :

Soit la série de bandes IR (en cm^{-1}) suivante :

- a) 3372 (l,F), 3045 (f), 1595 (m), 1224 (F)
- b) 2962 (F), rien entre $2800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, 1450 (m), 721 (f).
- c) 3371 (f), 2924 (F), 1617 (f), 1467 (m), 1378 (f).
- d) 3070 (f), 1765 (F), 1594 (m), 1370 (m), 692 (f).

F : forte, f : faible, m : moyenne, l : large

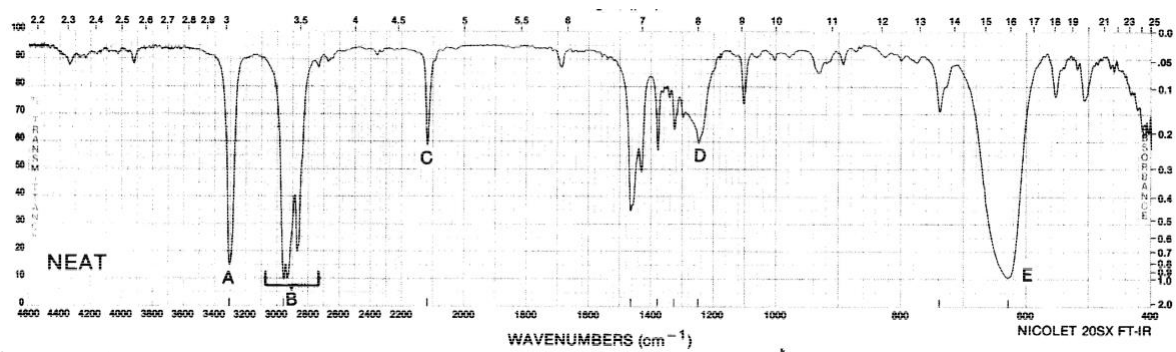
Chaque série correspond à un des composés suivants: acétate de phényle, octylamine, phénol, dodécane.

Attribuer à chaque composé son spectre IR en indexant toutes les bandes.

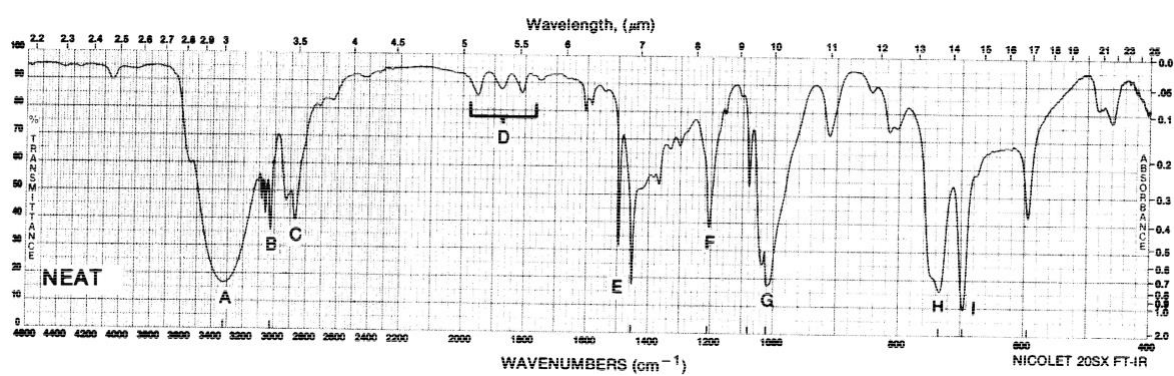
Exercice 03 :

Soient les spectres infra-rouge 1-3 représentés cidessous-. Ils correspondent chacun à un composé figurant dans la liste suivante : aminobenzène, pentan-2-one, phénylméthanol, méthylbenzène, hex-1-yne, phénol.

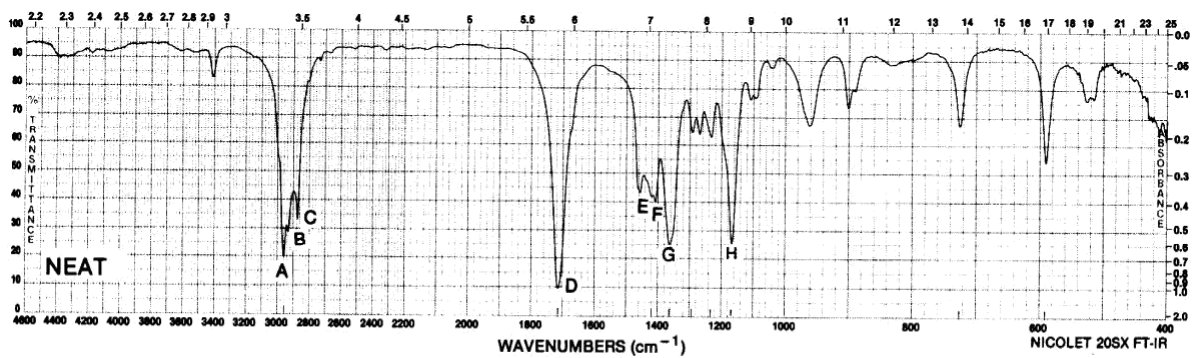
Attribuer à chaque spectre le composé correspondant, en indexant les bandes les plus importantes.



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

Exercice 04 :

On donne quelques bandes IR importantes (en cm^{-1}) caractéristiques pour quatre isomères d'un composé dont la formule brute est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Isomère A : 3000, 1718, 1370 et 1176.

Isomère B : 3300 (b), 2940, 1666 (w), 1075, 1000 et 962 (s).

Isomère C : 2970, 2718 et 1724.

Isomère D : 2950, 1612 (s), 1100, 1030 et 962.

s = strong (fort), w = weak (faible), b = broad (large).

1)- Indiquer l'attribution des bandes de vibration sous forme de tableau, en indiquant la fonction chimique correspondante.

2)- Donner les formules développées de ces isomères?

Corrigé des exercices**Exercice 01 :**

1) On applique la loi de Hooke

: $k = 478,8 \text{ N.m}^{-1}$.

2) $\bar{\nu} = 2075,2 \text{ cm}^{-1}$.

Exercice 02 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre a : phénol ($\bar{\nu}(\text{OH}) = 3372 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C-O}) = 1224 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre b : dodécane.

Spectre c : octylamine ($\bar{\nu}(\text{N-H}) = 3371 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C-N}) = 1378 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre d : acétate de phényl ($\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1765 \text{ cm}^{-1}$).

Exercice 03 :

En utilisant les tables, on peut facilement identifier les composés en se basant surtout sur les groupes fonctionnels, on doit trouver :

Spectre 1: hex1-yne ($\bar{\nu}(\text{≡C-H}) = 3310 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\text{C≡C}) = 2119 \text{ cm}^{-1}$).

Spectre 2 : phénylméthanol ($\bar{\nu}(\text{OH}) = 3330 \text{ cm}^{-1}$)

Spectre 3 : pentan2-one ($\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1717 \text{ cm}^{-1}$)