

COMPRENDRE

La spectroscopie infrarouge

Thierry COLLET

Professeur de Physique-Chimie
Lycée Vauvenargues, Aix-en-Provence
thierrycollet2@gmail.com

La matière interagit avec les ondes électromagnétiques. La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière.

En toute généralité, un spectrophotomètre est constitué de :

- une source de lumière blanche,
- un monochromateur permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise (sur le schéma la longueur d'onde vaut 551 nm),
- un séparateur de faisceau – en sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser.

La comparaison des 2 faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'absorbance A de l'échantillon.

La courbe $A = f(\lambda)$ qui représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est appelée le **spectre**

de l'échantillon. L'absorbance d'une solution colorée $A(\lambda)$ est donnée par la Loi de Beer-Lambert : $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot L \cdot C$, où $\epsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire qui dépend du solvant de la température et de la longueur d'onde. Si la concentration est trop grande, l'absorbance est trop élevée, cette loi n'est plus valable il faut diluer la solution. Une espèce chimique est caractérisée en spectrométrie par la longueur d'onde λ_{\max} du maximum d'absorption A_{\max} (et par la valeur du coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\lambda_{\max})$ correspondant).

Principe de la spectroscopie infrarouge

Le domaine de longueur d'onde utilisé est 2500 nm à 25 000 nm. Les ondes électromagnétiques interagissent avec

les liaisons covalentes de la molécule. La *figure 1* présente les domaines spectraux et leurs correspondances énergétiques moléculaires. Les photons UV absorbés portent les molécules vers des niveaux électroniques plus élevés tandis que les photons du proche et moyen infrarouge amènent la molécule vers des états excités de vibration : pour cette raison, la spectrométrie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques présents dans la molécule.


Le spectre IR d'une espèce chimique représente la transmittance T en ordonnée en fonction du nombre d'onde σ en abscisse. Généralement le nombre d'onde est exprimé en cm^{-1} . Une transmittance de 100 % indique que l'IR n'est pas absorbé. Lorsqu'un

SPÉCIALISTE DES TECHNOLOGIES FIBRES OPTIQUES ET LASER


Solutions DE SOURCES FIBRÉES

CUSTOMS


02 96 05 40 20
21 RUE DE BROGLIE
22300 LANNION
www.idil.fr




Fiber optics
& Components




Lasers




Education
systems





Fiber sensors




Optoelectronic
systems



Spectroscopy
& Microscopy

Laser, diode laser, SLED...
Longueur d'onde VIS NIR
Fonctionnement pulsé, continu...
Intégration de fonctions spécifiques (switch, splitter...)
Pilotage local ou distant



20 YEARS OLD **IDIL**
FIBRES OPTIQUES
System & components for science & industry

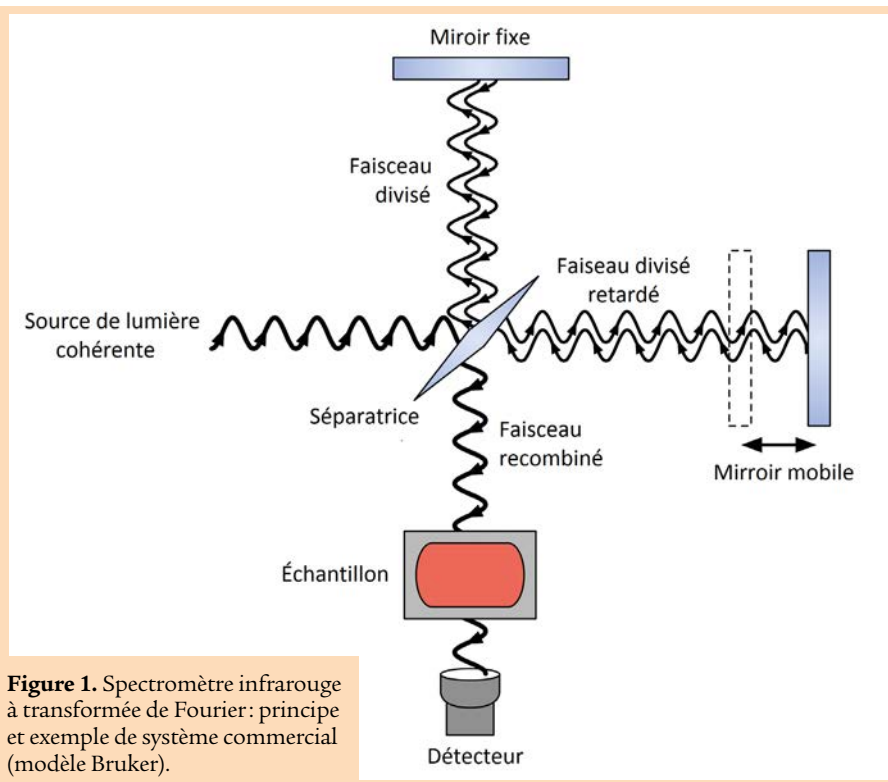


Figure 1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier: principe et exemple de système commercial (modèle Bruker).



Voici quelques bandes d'absorption caractéristiques. Les nombres d'ondes utiles à la recherche des groupes caractéristiques sont supérieurs à 1500 cm^{-1} (à part quelques exceptions comme pour la liaison C-O, voir *tableau 1*). Ceux inférieurs à 1500 cm^{-1} ne sont utiles que pour comparer les spectres.

Cas des bandes C-H: le nombre d'onde σ (C-H) dépend de la nature du carbone. Par exemple, le carbone tétragonal est présent dans les alcanes comme l'éthane $\text{H}_3\text{C}_{\text{tet}}-\text{C}_{\text{tet}}\text{H}_3$. Le carbone trigonal est présent dans les alcènes comme l'éthène $\text{H}_2\text{C}_{\text{tri}}=\text{C}_{\text{tri}}\text{H}_2$. D'après le tableau, un alcane présentera deux bandes d'absorption dues à la liaison C-H: l'une entre 2800 et 3000 cm^{-1} d'intensité forte; l'autre entre 1415 et 1470 cm^{-1} (liée à la déformation angulaire des liaisons C-H) d'intensité forte. Un alcène présentera une bande d'absorption de moyenne intensité due à la liaison C-H comprise entre 3000 et 3100 cm^{-1} .

rayonnement IR ou une bande d'IR est absorbé, alors on observe un pic ou une bande d'absorption (transmittance faible) orienté vers le bas.

Ainsi, le spectre IR du méthanal possède plusieurs pics d'absorption: 5 pics correspondant à la liaison entre le carbone et les 2 hydrogènes (notée CH_2 sur le spectre); un pic correspondant à la double liaison entre le carbone et l'oxygène. Ce spectre permet d'affirmer que l'espèce analysée est le premier aldéhyde: le méthanal. Sur le graphique sont indiqués les nombres d'onde correspondant aux absorptions les plus importantes donc aux transmittances les plus faibles.

Méthode pour analyser un spectre IR

L'analyse d'un spectre IR se fait en 4 étapes. D'abord, il s'agit de repérer les liaisons chimiques (C-H, N-H, C=O etc.) grâce à leurs nombres d'onde (voir *tableau 1*). Attention: à une liaison peuvent correspondre plusieurs bandes d'absorption car la liaison peut vibrer de différentes façons (symétrique, cisaillement etc.). Puis, il faut rechercher les groupes caractéristiques (hydroxyle -OH, carboxyle -COOH

etc.) possédant ces liaisons. Attention certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes. Par exemple la liaison C=O appartient aux groupes carboxyle et carbonyle. Ensuite, on vérifie que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus se trouvent dans le spectre IR. Et enfin, on peut utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager les groupes.

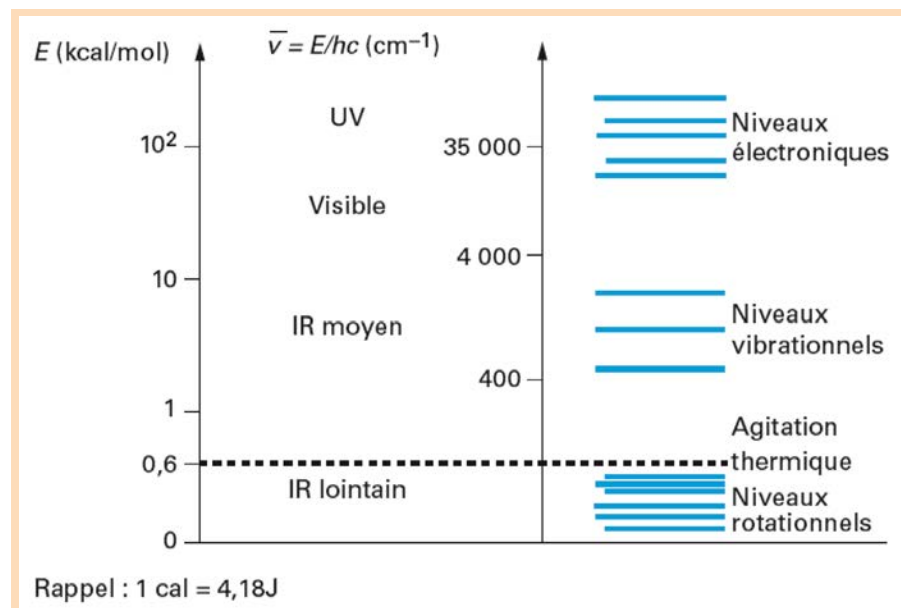


Figure 2. Niveaux énergétiques moléculaires des différents domaines spectraux (d'après Humbert *et al.*, Techniques de l'Ingénieur P 2850).



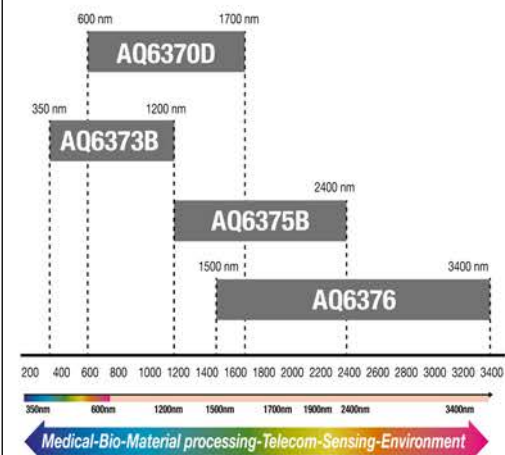
Analysez les spectres optiques
du visible jusqu'au moyen infrarouge
350nm - 3400nm

- Caractérisation de lasers, composants optiques & nouveaux matériaux
- Spectroscopie & Bio-imagerie
- Détection de gaz

YOKOGAWA 



SOLUTIONS DE TEST & MESURE OPTIQUE



- Résolution de 10 pm à 10 nm
- Sensibilité de -90 à +20 dBm
- Source interne pour calibration
- Une entrée espace libre

Contactez-nous pour de plus amples informations
ou pour une démonstration
Email : about@wavetel.fr
Phone : +33 2 99 14 69 65

www.wavetel.fr

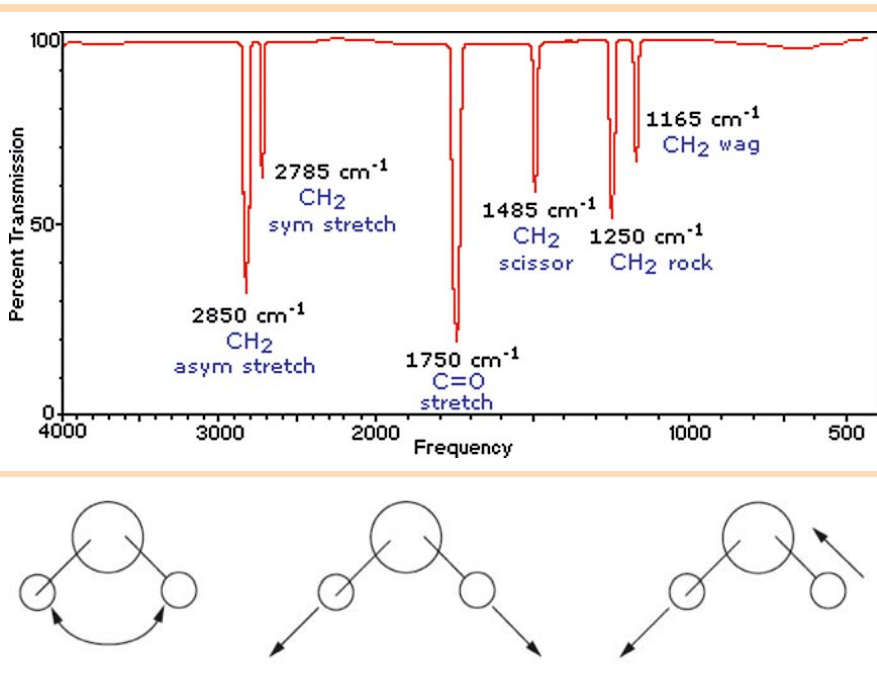


Figure 3. (a) Spectre infrarouge du méthanol. (b) Les trois modes de vibration d'une molécule à 3 atomes.

Cas de la liaison O-H : une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène, lié à un atome A très électronégatif, interagit avec un atome B, également très électronégatif et porteur d'un doublet non liant (O, N, Cl, F). Cette liaison est notée en pointillé et les trois atomes concernés sont alignés (voir *figure 4*). Les liaisons hydrogènes sont plus intenses que les liaisons de Van der Waals mais beaucoup moins intenses qu'une liaison covalente.

La liaison O-H se trouve dans les alcools, les acides carboxyliques. Dans le cas des alcools, la liaison hydrogène affaiblit la liaison O-H. Elle a tendance à la rompre. À l'état gazeux il n'existe

pas de liaison hydrogène entre les molécules car elles se trouvent à de grandes distances les unes des autres. La liaison O-H est alors appelée O-H_{libre}. À l'état gazeux la liaison O-H_{libre} donne une bande d'absorption forte et fine vers 3620 cm⁻¹. À l'état liquide la liaison hydrogène existe, la liaison O-H est alors notée O-H_{lié}. Elle est affaiblie par conséquent le nombre d'onde est plus faible et la bande plus large. Elle est comprise entre 3200 et 3400 cm⁻¹. Pour les acides carboxyliques sous forme liquide, l'élargissement de la bande correspondant à la liaison O-H_{lié} provoque un chevauchement avec la bande d'absorption C-H.

Pourquoi l'espèce chimique absorbe les IR ?

Les atomes de la molécule peuvent se déplacer dans toutes les directions. Une molécule de N atomes, avec $N > 2$, possède trois degrés de mouvement de translation et trois de rotation (ou deux si la molécule est linéaire). Les autres degrés, au nombre de $3N-6$ (ou 5), se combinent constructivement pour donner naissance à des mouvements internes qui déforment la molécule sans que celle-ci ne translate ou ne tourne. Ces mouvements sont indépendants les uns des autres. Prenons l'exemple d'une molécule composée de trois atomes, comme CH₂. Cette molécule possède donc trois modes de vibration interne. Deux de ces mouvements sont décrits sur la base des elongations des deux liaisons (voir *figure 3*), et la troisième est une déformation angulaire. À chaque vibration correspond une énergie E_n . Lorsque les IR correspondant à cette énergie interagissent avec l'espèce chimique, ils sont absorbés, leur transmittance est alors faible.

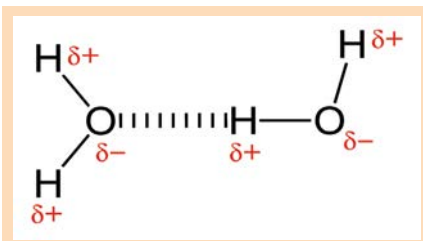


Figure 4. Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

Cas des bandes C-O et N-H : la liaison C-O est présente dans les acides carboxyliques, alcools etc. La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction (voir *tableau 1*). Sa bande se situe entre 1050 et 1450 cm^{-1} . La liaison N-H est présente dans les amines et amides etc. Sa bande se situe entre 3100 et 3500 cm^{-1} . À noter, le spectre IR d'une amine RNH_2 donne 2 bandes alors que celui d'une

amine $\text{RNR}'\text{H}$ ne donne qu'une bande (1 seule liaison N-H).

Cas des bandes C=C et C=O : la liaison C=C se retrouve dans les alcènes et également dans les composés aromatiques comme le benzène où elle est moins forte car délocalisée (comprise entre 1450 et 1600 cm^{-1}). La liaison C=O est présente dans les aldéhydes, cétones, esters, amides etc. La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction (voir *tableau*). Elle se situe entre 1650 et 1740 cm^{-1} environ.

Conclusion

On ne saurait conclure ce papier sans souligner la complémentarité des spectroscopies infrarouge et Raman. Ces deux types de spectroscopie, qui ont des capacités de reconnaissance moléculaire comparables,

permettent de révéler des niveaux énergétiques de vibration par des mécanismes différents. De façon simple, les liaisons pourvues d'un fort moment dipolaire généreront des absorptions infrarouges importantes, alors que les liaisons covalentes participeront à des modes de vibration avec une activité Raman significative. Ainsi les molécules diatomiques homonucléaires (comme N_2 , O_2 , H_2), qui ne possèdent pas de moment dipolaire, sont inactives en infrarouge et ne peuvent être caractérisées qu'en diffusion Raman.

POUR EN SAVOIR PLUS

[1] www.exovideo.com

[2] Humbert *et al.*, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur P2850.

Tableau. Quelques vibrations de valence et de déformation.

CLASSES FONCTIONNELLES	NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})	ATTRIBUTION	CLASSES FONCTIONNELLES	NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})	ATTRIBUTION
Alcane (vibrations d'élongation)	2850-3000	CH_3 , CH_2 et CH ; 2 ou 3 bandes	Aldéhydes et cétones (vibrations d'élongation)	2690-2840 (2 bandes)	C-H (aldéhyde C-H)
Alcane (vibrations de déformation)	1350-1470	CH_2 et CH_3 déformation	Aldéhydes et cétones (vibrations d'élongation)	1720-1740	C=O (aldéhyde saturé)
Alcane (vibrations de déformation)	1370-1390	CH_3 déformation	Aldéhydes et cétones (vibrations d'élongation)	1710-1720	C=O (cétone saturée)
Alcènes (vibrations d'élongation)	1900-2000	C=C vibration d'élongation assymétrique	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	2500-3300 (acides) superposition avec les C-H	O-H (bande très large)
Alcools & phénols (vibrations d'élongation)	3580-3650	O-H (libre), bande généralement fine	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1785-1815 (halogénures d'acides)	C=O
Alcools et phénols (vibrations d'élongation)	3200-3550	O-H (avec liaison H), bande généralement large	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1750 et 1820 (anhydrides)	C=O (2-bandes)
Alcools et phénols (vibrations d'élongation)	970-1250	C-O	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1040-1100	O-C
Alcools et phénols (vibrations de déformation)	1330-1430	O-H déformation dans le plan	Acides carboxyliques et dérivés (vibrations d'élongation)	1735-1750 (esters)	C=O
Amines (vibrations d'élongation)	3400-3500	N-H (1° -amines), 2 bandes	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1630-1695 (amides)	C=O (amide I bande)