

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

I -Introduction

En spectroscopie infrarouge, on n'observe pas la transition des électrons comme dans le cas de la spectroscopie ultraviolet/visible, mais l'énergie associée à la vibration des liaisons chimiques.

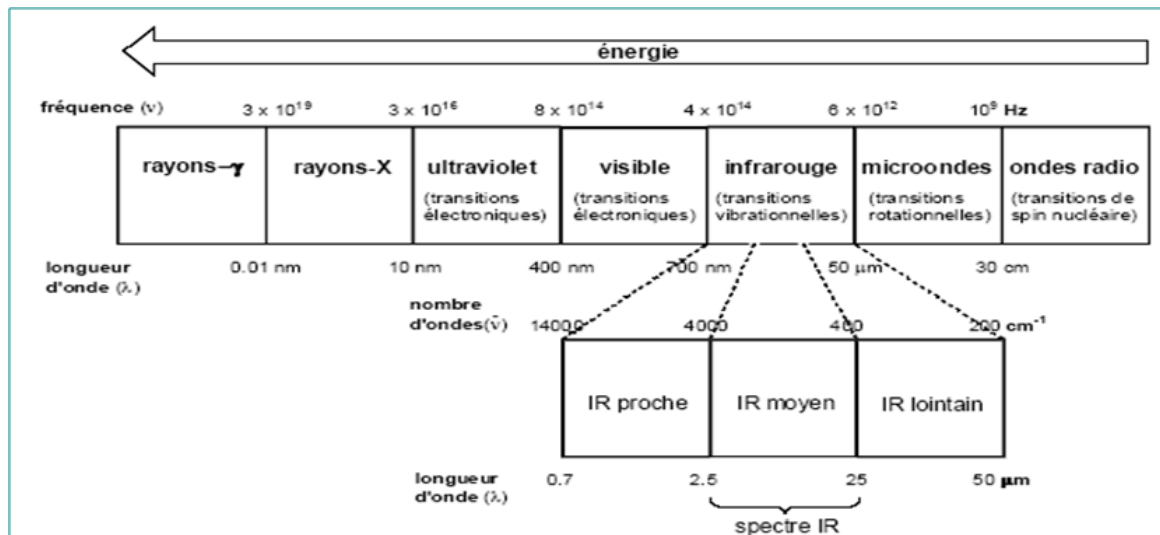


Figure 1 : Spectre électromagnétique. Spectre infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique comprise dans le domaine de l'infrarouge :

Environ 0,8 et 1000 μm. Cette zone spectrale est divisée en :

- **Proche-IR : 0,8-2,5 m (13300-4000 cm⁻¹)**
- **IR- moyen : 2,5-25 m (4000-400 cm⁻¹)**
- **IR- lointain : 25-1000 m (400-10 cm⁻¹)**

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée est 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ (soit des Longueurs d'onde de 2,5 μm à 25 μm).

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules.

Les spectres infrarouges sont cependant très **complexes** et on ne peut attribuer toutes les ondes. On utilise les bandes principales, tant par leur présence que par leur absence.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- **Les translations**
- **Les rotations**
- **Les vibrations**

En effet, quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer : ceci à pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation).

En spectrophotométrie infrarouge, on effectue donc un balayage de fréquence (comprises entre 4000 cm^{-1} et 625 cm^{-1}). L'usage veut que l'on caractérise un rayonnement infrarouge par le nombre d'onde en cm^{-1} (et non par sa longueur d'onde ou par sa fréquence).

Trois grandes régions peuvent être distinguées de $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (Élongation), de $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (Cisaillement) et de $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Zone d'empreintes).

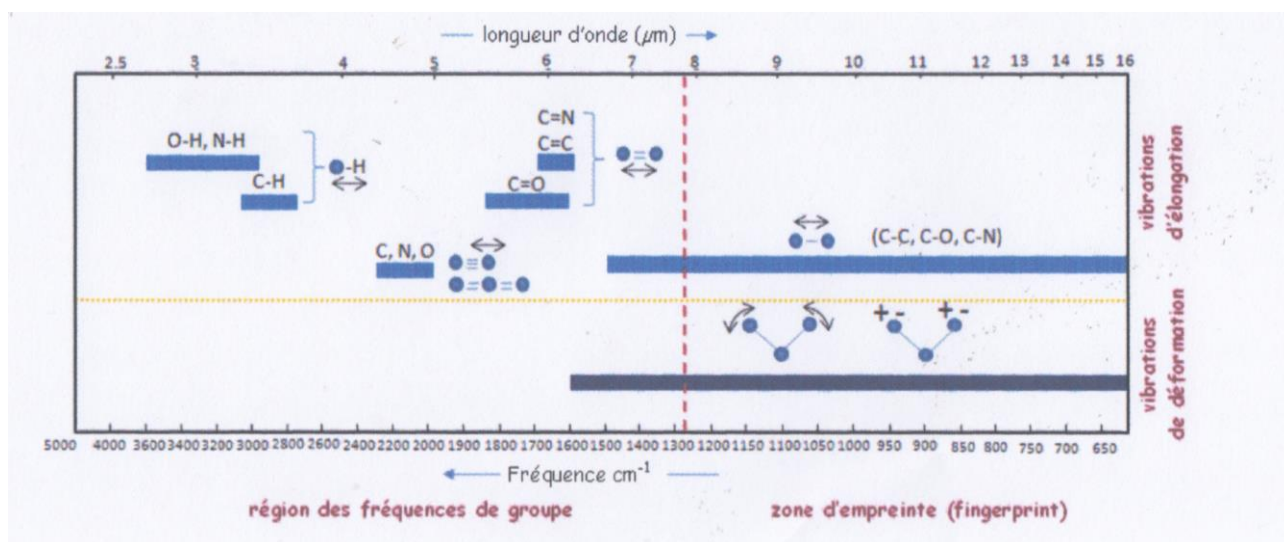
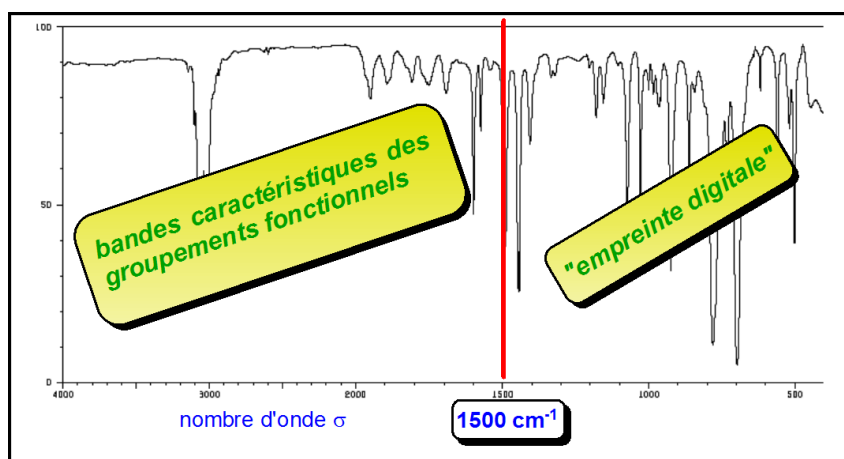


Figure 2 : Table classées par fonctions chimiques

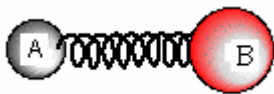


Lorsque la fréquence de la radiation infrarouge est égale à la fréquence de résonance de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations.

On peut montrer que la fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison qui les unit et de leur masse atomique respective (m_A et m_B) selon la **loi de Hooke** (qui décrit les mouvements d'un ressort) :

1-Molécule diatomique

On peut comparer la vibration de deux atomes liés par une liaison chimique à celle de deux boules de masses m_A et m_B reliés par un ressort de raideur k .



Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la fréquence fondamentale de vibration ν est donnée par la relation (loi de Hooke) :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν : fréquence de la vibration

μ : masse réduite

k : constante de force de la liaison

m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement

Cette fréquence dépend de k et de μ .

Lorsqu'une onde électromagnétique est en interaction avec la molécule diatomique, de l'énergie est absorbée. L'oscillateur est excité et les atomes vibrent avec la même fréquence autour de leur position d'équilibre. La molécule est en vibration d'élongation (étirement de la liaison A-B). Cette vibration de la molécule est appelée **mode normal de vibration**. La fréquence du quantum d'énergie absorbé est donnée par la loi de Hooke. Ce qui permet de déterminer la longueur d'onde de la radiation absorbée :

Longueur d'onde : $\lambda = \frac{c}{\nu}$ avec c : vitesse de la lumière

En spectroscopie, plutôt que d'utiliser la longueur d'onde ou la fréquence, on préfère utiliser l'inverse de la longueur d'onde appelé nombre d'onde et exprimé en cm^{-1} .

Nombre d'onde : $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

La grandeur pratique en spectroscopie vibrationnelle est le **nombre d'onde**

Il dépend de :

- La masse réduite μ du système A-B
- La constante de force de la liaison

Ces grandeurs étant caractéristiques de la molécule, en analysant des radiations absorbées par l'échantillon on peut donc identifier les transitions entre niveaux d'énergie et en déduire des informations sur la structure de cette molécule.

2-Vibration d'une molécule diatomique :

Considérons une molécule diatomique AB et notons r la distance internucléaire. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe suivante (fig. 3), dite courbe de Morse, dont le minimum correspond à la distance internucléaire d'équilibre r_0 .

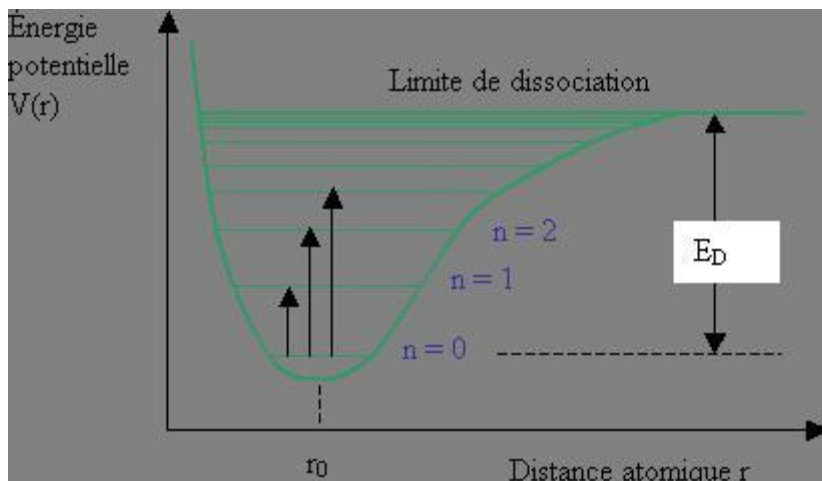


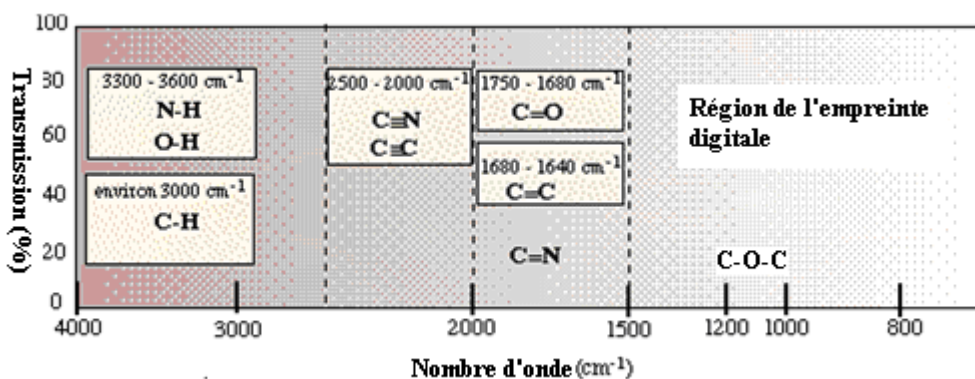
Figure 3. Énergie potentielle de liaison en fonction de la distance internucléaire.

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.

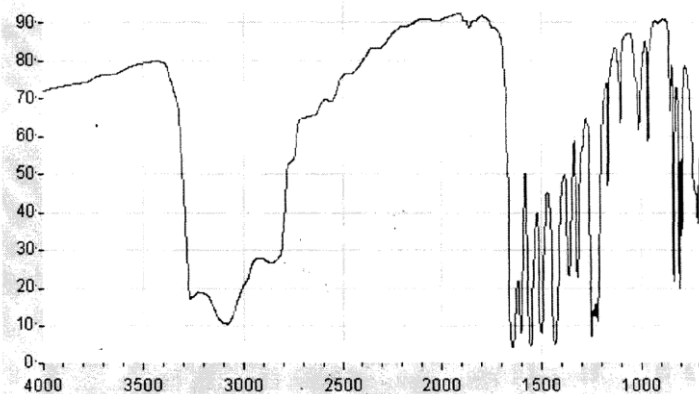
Chaque type de liaisons possède une fréquence de vibration propre. Le spectre IR est donc extrêmement important par son habilité à identifier les groupements. Certains d'entre eux possèdent une fréquence extrêmement caractéristique qui permet de les identifier à coup sur, comme -OH et C=O.



II – Principe :

Un spectre infrarouge est traditionnellement présenté en transmission (fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente) exprimée en pourcentage et l'axe des abscisses en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde), sur un axe dirigé vers la gauche. La loi de Beer-Lambert ($A = f [C]$) est vérifiée en infrarouge, ce qui en fait une méthode d'analyse quantitative

Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre du paracétamol ci-dessous :



III - Modes des vibrations :

III.1. 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 nombres d'onde.

Types simples :



Élongation

(Variation de la distance interatomique)

Déformation angulaire

(Variation de l'angle entre deux liens adjacents)

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 4 : Différents types de vibrations.

a. Effet de la force de la liaison :

$$\frac{\nu_{C\equiv C} > \nu_{C=C} > \nu_{C-C}}{k \nearrow}$$

b. Effet de k : La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k.

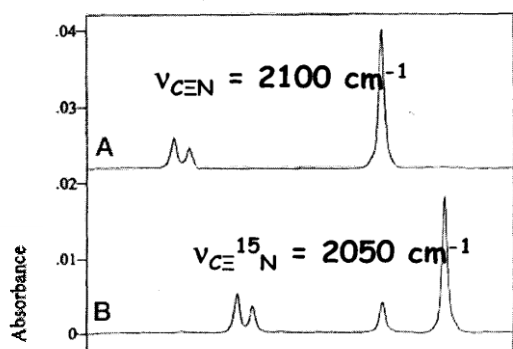
c. Effet de la masse des atomes :

d. Effet de μ : La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ .

Liaisons	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
Masses réduites (μ en 10^{-26} kg)	0,15	0,99	1,21	1,48	1,73	1,82
Fréquences de vibration en cm^{-1}	3030	1100	1000	750	600	450

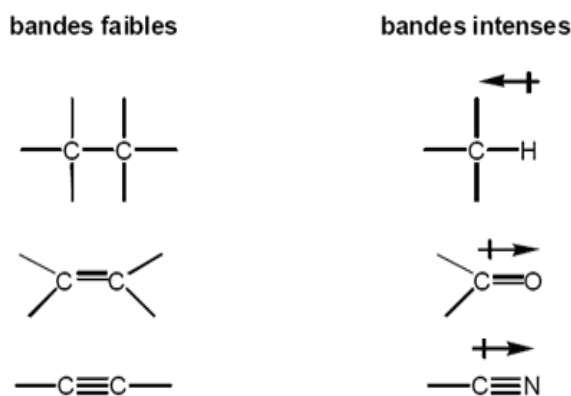
$\mu \nearrow$

e. Effet isotopique :



f. Effet de la polarisation du lien :

Finalement, seules les vibrations, impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule, s'observent en infrarouge. Conséquemment, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non polarisés seront peu ou pas visibles.



IV- Vibrations des molécules polyatomiques :

IV.1- Modes normaux de vibration

Molécule polyatomique est équivalente à des masses ponctuelles réunies ensemble par des ressorts.

1- Molécule de N atomes reçoit de l'énergie :

Il en résulte un mouvement de vibration compliqué, décomposé en mouvements plus simples appelés

Modes normaux de vibration qui est le nombre de modes normaux de vibration d'une molécule

N atomes	Degrés de liberté	Translation	Rotation	Vibration
Molécule linéaire	3N	3	2	3N-5
Molécule non-linéaire	3N	3	3	3N-6

Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaires pour décrire le mouvement d'un objet

Modes normaux de vibration

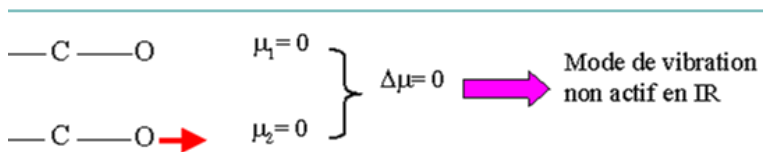
2 - Vibrations actives ou inactives - vibrations dégénérées

a. Activité

Les mouvements de vibration ne sont pas tous actifs en infrarouge.

Vibration active en spectroscopie IR dépend de la variation du moment dipolaire

Exemple : La molécule de CO₂



b. La dégénérescence

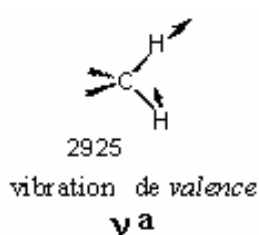
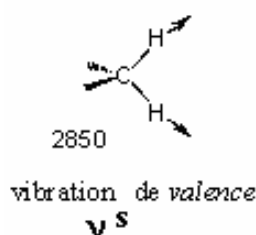
Modes de doublement ou triplement dégénérés : Ce sont des modes ayant la même fréquence de vibration.

3. Vibrations fondamentales

On appelle vibration fondamentale une vibration dont la fréquence correspond à celle d'un mode normal de vibration.

Théoriquement : (3n-6) ou (3n-5) vibrations fondamentales

Pour des groupements formes de liaisons identiques (NH₂, CH₃, CH₂..), ces liaisons vibrent simultanément. Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dite **symétrique** (indice s). Il est **asymétrique** ou **antisymétrique** s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (indice a).



- modes de déformation angulaire qui modifient les angles entre liaisons :



Déformation angulaire (Variation de l'angle entre 2 liaisons adjacentes)

Pour un groupement forme d'une seule liaison (O-H, C=O..), on utilise les notations δ et γ pour les déformations **dans le plan et hors du plan** respectivement.

Pour des groupements comme NH₂, CH₃, CH₂.., plusieurs notations sont utilisées.

On peut illustrer ceci avec l'exemple du méthylène

Remarque : Aux 3n-6 (3n-5) vibrations fondamentales s'ajoutent sur le spectre d'autres types de bandes :

- les harmoniques multiples de bandes fondamentales (2v essentiellement).
- les bandes de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$ par exemple).

V- Allure du spectre-utilisation pratique

Un spectre infrarouge représente l'évolution la transmittance de l'échantillon (%T) (c'est la fraction de l'intensité transmise par rapport à l'intensité incidente en pourcentage) en fonction du nombre d'onde (inverse de la longueur d'onde) ou de la longueur d'onde (cm⁻¹).

Le spectre d'absorption résultant de l'excitation de la molécule par une onde électromagnétique, présente des raies situées autour des longueurs d'onde caractéristiques des modes de vibration de la molécule.

Un spectrophotomètre IR conduit à un document de base appelé spectre infrarouge.

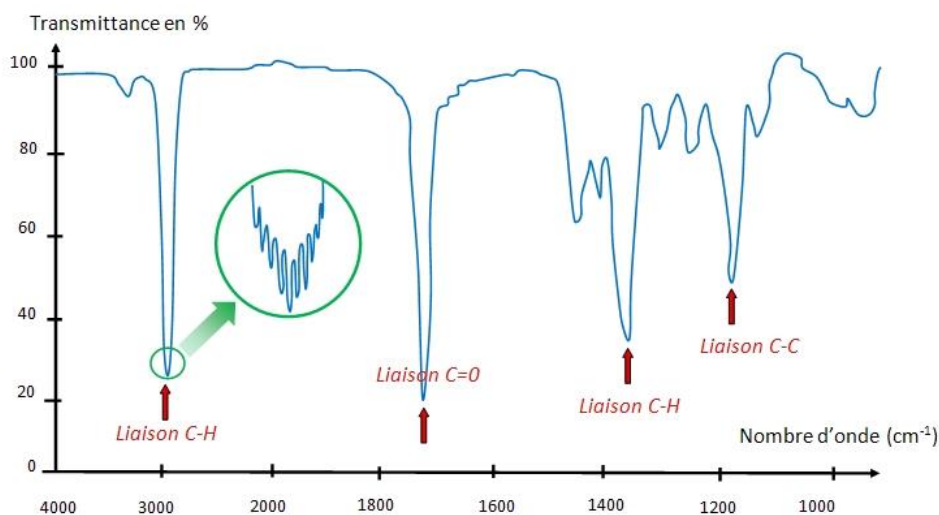


Figure 5 : le spectre IR d'une cétone

Chaque bande est caractérisée par sa valeur de $\bar{\nu}$ au maximum d'absorption ; on précise également son intensité relative (F : forte, m : moyenne, f : faible).

VI- Fréquences de vibration caractéristiques :

Malgré la complexité apparente des spectres IR, due au nombre important de bandes d'absorption, il existe des absorptions à des nombres d'onde caractéristiques qui permettent d'identifier les différents groupements d'une molécule.

On peut distinguer quatre régions principales :

- 4000-2500 cm^{-1} : Elongations X-H (O-H , N-H, C-H)

- 2500-1900- cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, isocyanates...)

- 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)

- 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison ($\text{C}-\text{N}$ (NO_2 : forte à $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ;

$\text{C}-\text{O}$: forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.

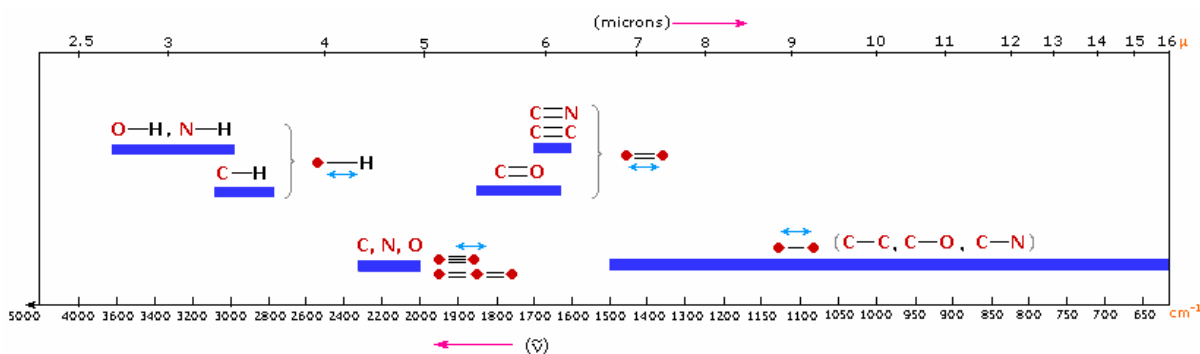


Figure 6 : Tables des fréquences caractéristiques en IR

VII – Méthodes d'analyse spectrale

On procède en principe de la manière suivante :

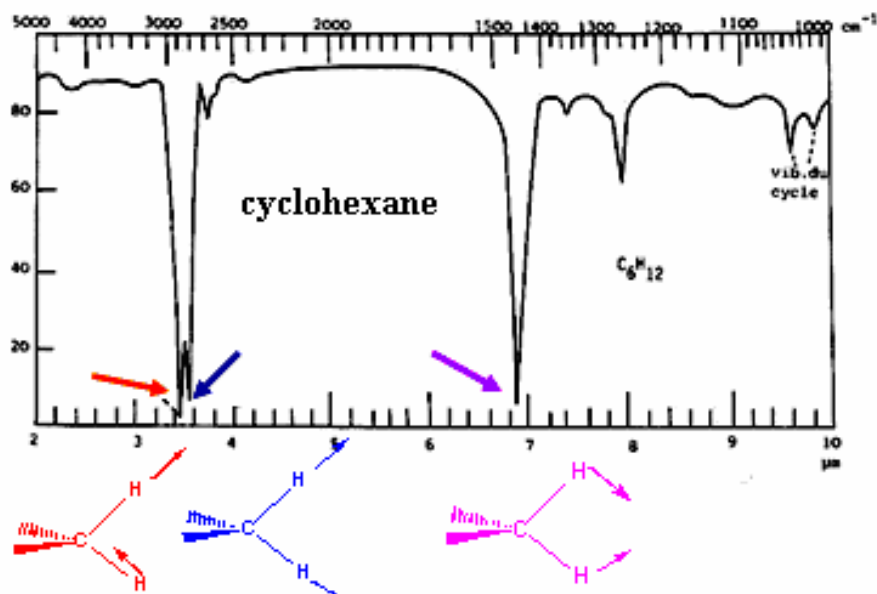
1. Examiner le spectre en commence par les plus grands nombres d'onde.
2. Identifier les bandes les plus caractéristiques à l'aide des tables.
3. Déterminer l'absence de bandes dans les régions caractéristiques.
4. Ne pas chercher à élucidé toutes les bandes notamment dans la région de l'empreinte digitale ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$).

VIII - Application de la spectroscopie de vibrations dans l'infrarouge

1 - Analyse fonctionnelle

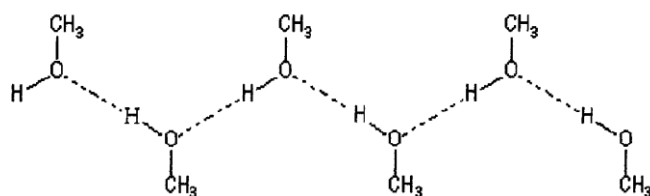
La spectroscopie infrarouge permet de faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule c'est-à-dire de décrire précisément l'ensemble des groupes chimiques qui la constitue. Il reste à assembler les morceaux du puzzle quand cela est possible.

Les liaisons identiques d'un groupement (ex. CH₃ ou CH₂) sont couplées et vibrent simultanément.



La liaison hydrogène

La liaison X-H ou X est un hétéroatome (O, N, S) peut intervenir dans des associations moléculaires de type liaison hydrogène.



La liaison hydrogène a pour effet :

- d'affaiblir la liaison X-H (**diminution du nombre d'onde de vibration**)
- de provoquer **un élargissement de la bande** due à la vibration ν XH.
- Pour le carbonyle accepteur de liaison H, dans le dimère, la liaison C=O est affaiblie par la liaison H. Sa fréquence ν C=O diminue de 40 à 60 cm⁻¹ par rapport à la bande ν C=O du monomère, située vers 1760 cm⁻¹.

Liaison hydrogène intramoléculaire

Dans certaines molécules comme celles de polyols, on observe des liaisons hydrogène intramoléculaires. Il est facile de distinguer les liaisons intermoléculaires des liaisons intramoléculaires par spectroscopie infrarouge. Par dilution dans un solvant comme CCl_4 , la bande d'absorption due aux premières est déplacée alors que celle due aux secondes est inchangée.

Les effets inductifs et mésomères

Effet électronique inductif et mésomère Les effets électroniques dépendent du mode d'action (inductif ou mésomère), du type d'électron (σ ou π) ainsi que de la distance entre le vibreur en question et le groupement ou l'atome exerçant l'effet électronique.

a - L'effet inductif

L'effet inductif entraîne une polarisation de la liaison, donc une augmentation du moment dipolaire et de la constante de force.

Plus le moment dipolaire est important, plus l'intensité est grande. Plus la constante de force est importante, plus la fréquence est élevée.

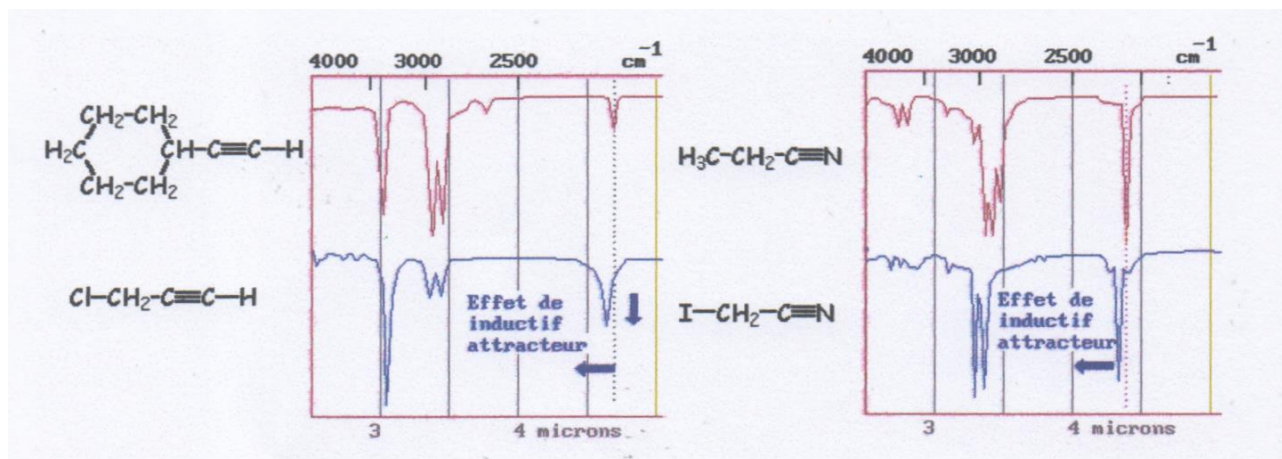
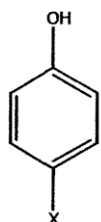


Figure 7 : Effet inductif attracteur sur les vibrations d'alcynes et de nitriles

b - L'effet mésomère

Pour que l'effet mésomère existe il faut un système d'électrons délocalisable. Si parallèlement il y a présence d'effet inductif et mésomère, ces deux effets s'ajoutent s'ils sont de même signe. S'ils sont de signe contraire, c'est l'effet mésomère qui impose son influence, dans presque tous les cas.

Tableau 1 : Fréquences ν_{OH} d'une série de phénols substitués en para.

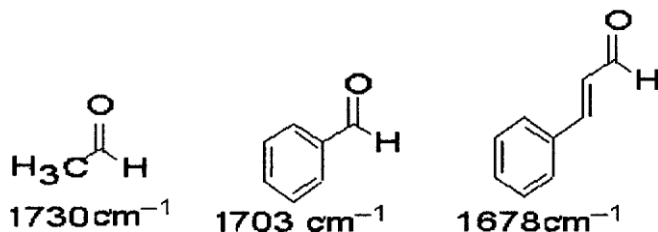


X	$\nu(OH) \text{ cm}^{-1}$
NH ₂	3618
OH	3617
H	3610,5
F	3613,5
Cl	3609
Br	3607
I	3606
CN	3597,5
NO ₂	3593

Ces variations sont expliquées par l'influence électronique des substituants sur la constante de force du vibreur OH.

La conjugaison

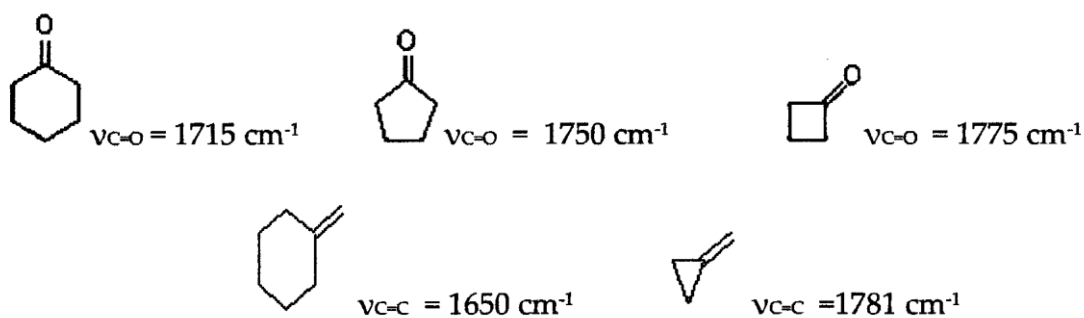
La délocalisation d'une double liaison diminue sa constante de force donc abaisse sa fréquence de vibration. Pour un carbonyle conjugué, $\nu_{C=O}$ est abaissée de 15 à 40 cm^{-1} .



La tension de cycle

Lorsque l'oscillateur est lié à une structure tendue stériquement, sa fréquence de vibration est augmentée.

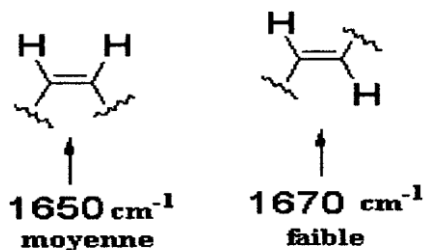
Exemples :



Les isomères

La spectrométrie IR permet de différencier les isomères.

Exemple : les isomères cis et trans des oléfines.



2. Analyse quantitative

Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert : $A = -\log T = \varepsilon \cdot l \cdot C$. Des appareils spécialisés pour l'analyse quantitative sont capables de dosages précis et rapides.

IX. Aspect expérimental

1. Echantillonnage

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.

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 .

2. Interprétation des spectres :

Comment faire l'analyse d'un spectre infrarouge

Il est utile de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre infrarouge. Généralement, vous pouvez diviser le spectre en deux sections. La **section de droite** ($<1500 \text{ cm}^{-1}$) est appelée "**empreinte digitale**" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux mêmes positions et intensités relatives), vous pouvez conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé. Le nombre important de bandes rend cependant l'analyse de cette section passablement ardue. De plus la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle peu d'information structurale. Vous pouvez donc, initialement, ignorer le côté droit du spectre et concentrer votre analyse sur le côté gauche.

La **section de gauche** ($>1500 \text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels**. La présence ou l'absence de bandes pour les liens $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$, NH ,

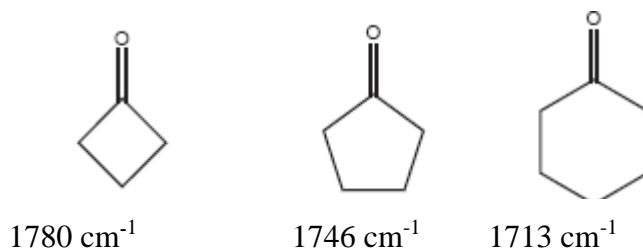
C=C, C≡C, C≡N et NO₂ est généralement évidente et procure de l'information structurale importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm⁻¹ puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région.

3. Environnement de la liaison :

La première étape consiste à examiner les liaisons proches de la liaison que l'on souhaite étudier pour déceler un éventuel couplage, de la même manière que deux oscillateurs mécaniques se couplent. En pratique, pour la spectroscopie infrarouge les différences d'énergies de vibrations entre liaisons sont relativement fortes ce qui conduit à un couplage faible même négligeable sauf pour des liaisons identiques comme pour le dioxyde de carbone où il est fort ($\sigma_{C=O} \approx 1700$ cm⁻¹ devient 2350 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹). Cette propriété confère à l'infrarouge la spécificité suivante : **une bande d'absorption est caractéristique d'un type de liaison**. On parle de **vibrations de groupe**. L'avantage est que l'on peut identifier de façon certaine une liaison présente dans une molécule, l'inconvénient est que l'on ne connaît quasiment rien de la structure autour de la liaison.

Il faut cependant modérer cette affirmation. L'existence d'une délocalisation de la liaison conduit à une diminution du nombre d'onde correspondant à un affaiblissement de la liaison double au profit de la liaison simple voisine. Ainsi pour les cétones α,β -insaturées on observe des nombres d'onde variant de 1660 à 1690 cm⁻¹ plus faibles que pour la propanone (1715 cm⁻¹).

Par ailleurs, des géométries moléculaires contraintes sont à l'origine d'une augmentation du nombre d'onde comme le montre l'évolution dans la série suivante :



En phase condensée (solide ou liquide), la présence de la liaison hydrogène provoque un élargissement conséquent et caractéristique de quelques centaines de cm⁻¹ ! En effet, elle affaiblit de façon conséquente, mais variable selon la géométrie, la force de la liaison concernée créant ainsi une distribution large d'énergies de vibration.

4. Utilisation de tables infrarouges

Des tables de données infrarouge permettent de connaître le type de liaison qui correspond à une absorption donnée mais plusieurs facteurs structuraux peuvent modifier les valeurs de nombre d'onde attendus.

Exemples d'interprétation de spectres IR

L'interprétation d'un spectre IR n'est pas chose facile, en particulier pour des molécules complexes. Voici quelques exemples simples, faisant apparaître la correspondance entre les bandes d'absorption et les liaisons chimiques.

X- Instrumentation et échantillonnage

1. Appareillage

Deux techniques principales sont utilisées pour l'obtention des spectres IR :

- La première, et la plus ancienne, est dite à balayage
- La seconde est dite à transformée de Fourier (Fourier's Transform ou FT)

Les éléments principaux d'un spectromètre IR sont une source de rayonnement infrarouge, un système de séparation des rayonnements ou système dispersif (monochromateur), un détecteur du signal et un enregistreur.

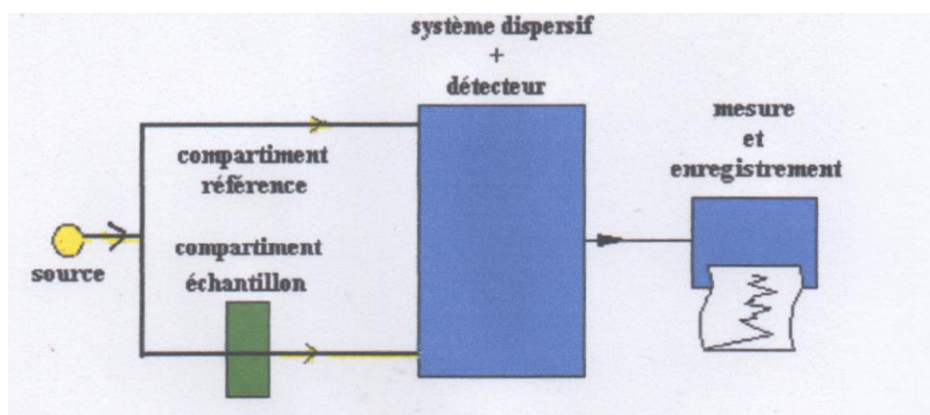


Figure 8 : schéma de principe d'un spectromètre IR à double faisceau

La source : Dans la plupart des cas, on travaille dans la région de l'infrarouge moyen (4000 et 400 cm^{-1}). On utilise alors une source **Global** à base de carbure de silicium.

Le système de séparation des rayonnements (monochromateur) : L'échantillon est éclairé avec un rayonnement IR poly chromatique.

Pour les spectromètres à balayage, on utilise comme système dispersif les prismes ou les réseaux de diffraction.

Pour les spectromètres à transformée de Fourier, on utilise un interféromètre (interféromètre de Michelson).

Le détecteur : La détection du signal a lieu par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. Le détecteur utilisé est de type thermique. Il détecte les variations de température et les transforme en variation d'intensité.

Remarque : La spectroscopie IR à balayage, relativement ancienne, nécessite un temps important. Les avantages de la FTIR sont un gain de temps important et une grande précision sur la fréquence. Supérieure à 0.01 cm^{-1} due à l'utilisation d'un signal de référence (Laser He-Ne).

- Très rapide (< 60 sec/spectre).
- Traitement informatique des données.

Éléments principaux d'un spectromètre IRTF :

Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est composé des éléments suivants :

Source de rayonnement IR polychromatique :

La source elle est constituée d'un Globar (bague de carbure de silicium chauffée vers 1300°C), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C).

Interféromètre de Michelson (monochromateur) :

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceaux, un miroir fixe et un miroir mobile. La lumière IR émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceaux qui divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie (le diviseur est un miroir semi-transparent).

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est la somme des énergies des deux faisceaux.

Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme.

Cet interférogramme est ensuite traité par une transformée de FOURIER. Contrairement aux appareils à balayage à double faisceaux où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (background).

Échantillon

L'échantillon liquide peut être analysé dans une cellule à IR, entre deux plaques de NaCl (pur ou dans le nujol). L'échantillon solide peut être analysé dans une pastille de KBr pressée ou dans le nujol.

Détecteur :

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de phosphate de triglycine (TGS) dopé avec de la L-alanine.

Porte échantillon

Détecteur (DTGS : Deuterated Tri Glycide Sulfate)

Système informatique d'acquisition et de traitement de données

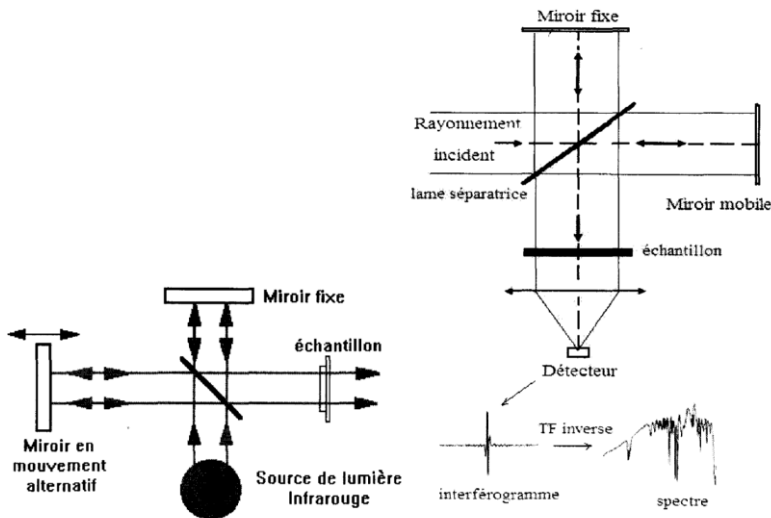


Figure 9: Interféromètre de Michelson

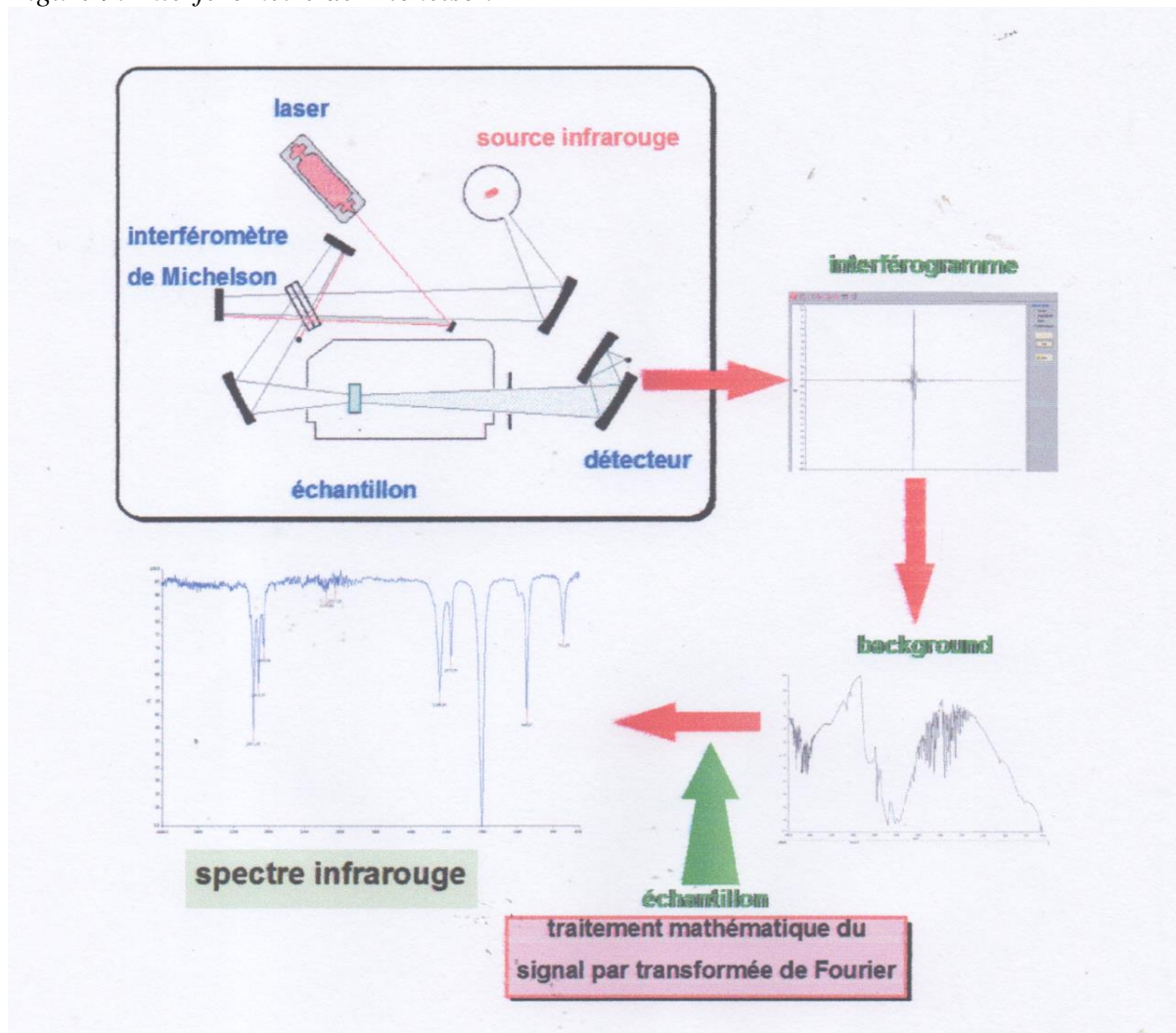


Figure 10 : Schéma de principe d'un spectromètre IR

XI. Applications

Application aux composés organiques et aux complexes métalliques liés par covalence

1. Analyse qualitative :

a. Analyse structurale :

On repère des groupes chimiques dans la molécule grâce à la position des bandes d'absorption.

Zones exploitées pour identifier des groupements fonctionnels :

4000 à 1300 cm^{-1} et 950-650 cm^{-1}

b. identification d'un composé organique :

On compare le spectre d'une substance à identifier par rapport à un spectre d'une substance chimique de référence (grâce aux tables existantes)

- bandes entre 950-1500 cm^{-1} → zones difficiles pour attribuer les bandes à un groupe fonctionnel mais cette zone représente l'empreinte digitale de la substance.

IR pas utilisé en général pour contrôler la pureté de la substance.

2. Analyse quantitative :

- Moins performante comme l'UV-Vis.

Loi de Beer- Lambert : longueur d'onde : bande d'absorption intense

- proche IR : dosage de l'eau dans les aliments (farine...), identification des matières premières dans l'industrie pharmaceutique.

L'utilisation de cette technique s'est largement répandue dans un grand nombre d'industries donnant lieu à des applications analytiques très diverses : industrie agroalimentaire, industrie pharmaceutique, domaines des matériaux (polymères...), industrie pétrolière, industrie textile...

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande	Valence	3300-3500	m
imine			
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{sp} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _m -H	Valence	3030-3100	m
C _m -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _m -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2260	f
C≡N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850	F ; 2 bandes
		1740-1790	
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550	F ; 2 bandes
		1290-1360	
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _m (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _m -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _m -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation	960-970	F
	Déformation	670-730	m
C _m -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _m -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F: fort ; m: moyen ; f: faible

