

CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE (INFRA-ROUGE)

3.1. Introduction

Jusqu'au début du XX siècle, l'identification de molécules organiques constituait un lourd travail. Les grosses molécules étaient d'abord fragmentées au moyen de réactions chimiques. Les propriétés des fragments analysées permettaient d'identifier les fragments, puis de reconstituer la grosse molécule en recollant les fragments. Des tests caractéristiques pouvaient également être conduits pour déterminer les groupes fonctionnels de la molécule.

Aujourd'hui, les tests caractéristiques ont pratiquement disparu. On préfère utiliser des méthodes spectroscopiques pour obtenir très rapidement la structure d'une molécule organique. Parmi ces techniques, on trouve la *Spectroscopie infrarouge* qui permet à accès aux groupes fonctionnels.

3.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

3.2.1. Grandeurs caractéristiques du rayonnement

La fréquence est exprimée à travers deux grandeurs :

- **Longueur d'onde λ :**

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

Grandeur inversement proportionnelle à la fréquence : λ grande \rightarrow énergie faible

Pour le domaine infrarouge, utilisé en spectroscopie organique, $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 16 \mu\text{m}$

- **Nombre d'onde σ :**

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

Grandeur proportionnelle à la fréquence : σ grand \rightarrow énergie élevée.

Pour le domaine infrarouge utilisé en spectroscopie organique, $600 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$

3.2.2. Grandeurs caractéristiques de l'énergie absorbée

- **Transmittance T**

$$T = \frac{I_{\text{transmise}}}{I_{\text{incidente}}}$$

S'exprime en % :

T = 100 % : le rayonnement n'est pas du tout absorbé.

T = 0 % : la totalité du rayonnement est absorbé

➤ **Absorbance A**

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmise}}}\right)$$

Sans unité :

$A = 0$: le rayonnement n'est pas du tout absorbé

3.2.3. Spectre d'absorption

- Réaliser un spectre d'absorption consiste à
 - Soumettre le milieu à un rayonnement
 - Puis comparer, pour chacune des fréquences utilisées, l'intensité du rayonnement à l'entrée ($I_{\text{incidente}}$) et à la sortie ($I_{\text{transmise}}$) de l'échantillon.
- Pour quantifier cette absorption par un échantillon, on utilise un spectromètre d'absorption.

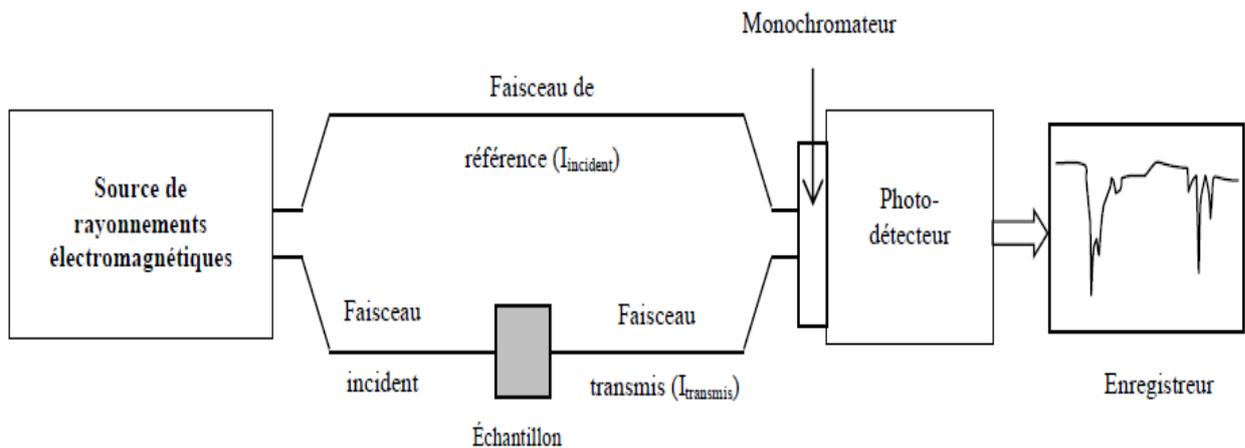


Figure 3.1 : Schéma d'un spectromètre d'absorption.

3.2.4. Présentation de spectres

Il existe deux présentations de spectres qui sont équivalentes :

- L'absorbance en fonction de la longueur d'onde $A = f(\lambda)$;
- La transmittance en fonction du nombre d'onde $T = f(\sigma)$.

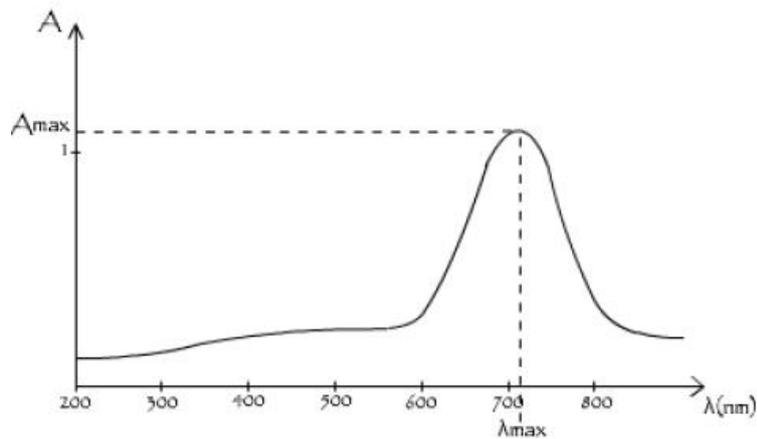


Figure 3.2 : $A = f(\lambda)$ pour la spectroscopie UV-visible

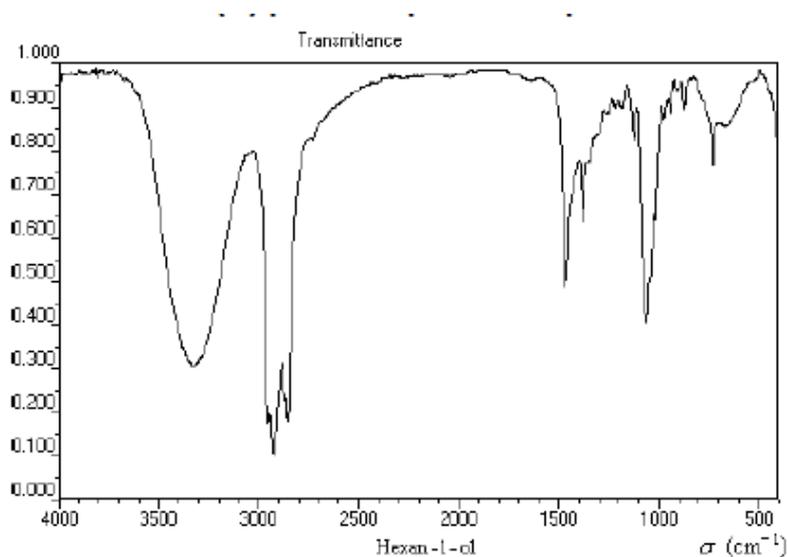


Figure 3.3 : $T = f(\sigma)$ pour la spectroscopie IR

3.3. Vibrations d'une molécule

3.3.1. Energie et vibration

Toute modification de la géométrie de la molécule (angles ou longueurs des liaisons) modifie son énergie. Inversement, un apport d'énergie peut modifier la géométrie (distances, angles) d'une molécule et la faire vibrer.

3.3.2. Niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule A-B

On considère ici une molécule diatomique hétéronucléaire représentée par **A-B**.

3.3.2.1. Energie potentielle du système

L'énergie potentielle du système est la résultante de deux termes directement liés à la distance r entre les atomes :

- Un terme d'attraction entre les atomes en $-1/r^6$
- Un terme de répulsion à courte distance entre les noyaux (charges positives se repoussent), en $1/r^{12}$.

La somme de ces deux contributions donne l'énergie potentielle du système **A-B** en fonction de la distance r :

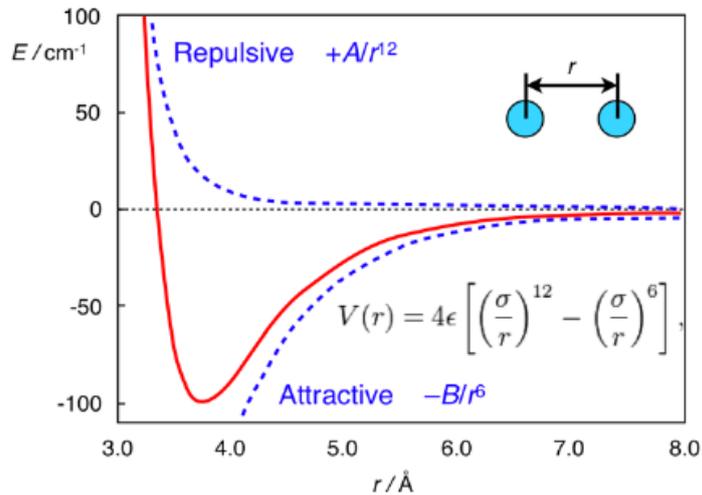


Figure 3.4: Energie potentielle

Remarque : La longueur de liaison d'équilibre correspond à la distance au minimum d'énergie potentielle.

3.3.2.2. Apports de la mécanique quantique

Toutes les valeurs d'énergie ne sont pas accessibles. Seule une partie de ces valeurs peut être adoptée par le système. Il convient donc d'ajouter à la représentation précédente les différents niveaux accessibles. Chaque niveau d'énergie est relié au nombre entier quantique vibrationnel, noté ν .

$$E_\nu = (\nu + \frac{1}{2}) h\nu_0$$

Avec ν_0 est la fréquence propre de l'oscillateur.

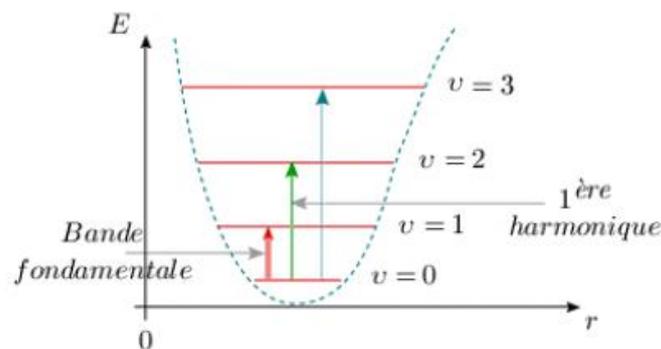


Figure 3.5: Niveaux d'énergie vibrationnelle

3.3.2.3. Modélisation harmonique

La modélisation la plus simple de cette courbe (notée *Morse* ci-dessous), consiste à la remplacer par une parabole. En effet, un changement de variables ($x = r - r_{eq}$ et $E = E_p - E_{eq}$) permet d'exprimer simplement l'énergie potentielle sous la forme $E_p = \frac{1}{2} kx^2$. Le système est alors équivalent à un oscillateur harmonique avec une force de rappel de norme kx .

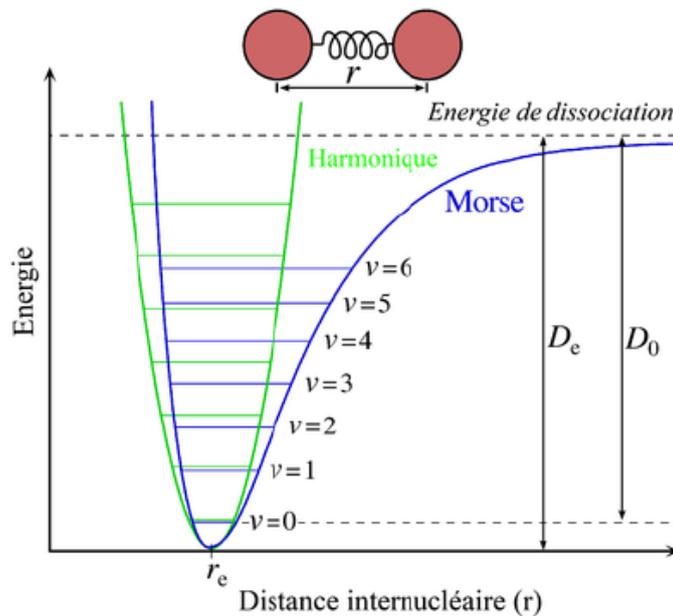
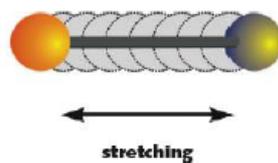


Figure 3.6: Energie potentielle d'un oscillateur harmonique et anharmonique

- Modélisation de la liaison par un ressort :



- Système de deux points matériels étudié dans le référentiel barycentrique revient à étudier un mobile de masse réduite μ , accroché à un ressort dont l'autre extrémité est fixe.

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

- Equation différentielle $\rightarrow \dots \rightarrow$ Fréquence d'oscillation propre :

$$\mu \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} + k \cdot x = 0$$

Pulsation propre : $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Fréquence propre d'oscillation : $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (loi de Hooke)

Remarque :

Liaison forte \rightarrow Constante de raideur k grande \rightarrow Fréquence de vibration ν_0 élevée

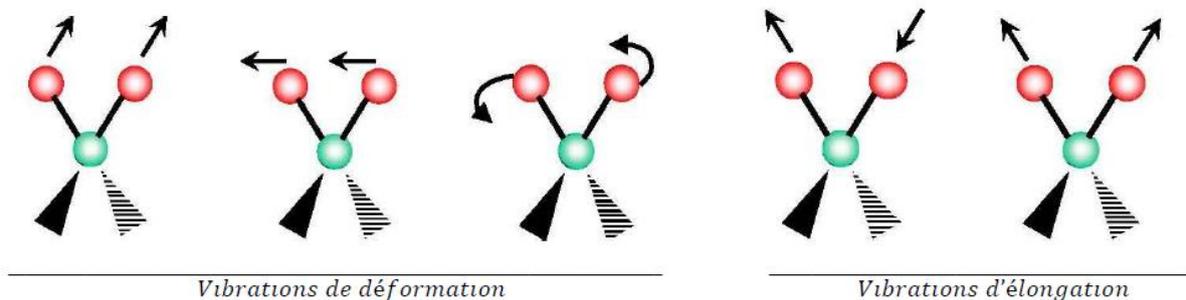
3.3.3. Types de vibrations

Vibration = modification de la géométrie de la molécule \rightarrow Modification des distances interatomiques ou des angles de liaison.

Deux types de vibrations :

- **Vibration d'élongation** : les longueurs de liaison oscillent (allongement/raccourcissement/allongement)
- **Vibration de déformation** : les angles entre liaisons oscillent (augmentation/diminution/augmentation)

Exemple : Modes de vibration de la molécule d'eau (H -O-H) :



Remarque :

Les molécules diatomiques (H_2 , N_2 , CO , ...) ne peuvent avoir de vibration de déformation.

3.3.4. Transitions autorisées

3.3.4.1. Premier résultat de mécanique quantique

Les seules transitions possibles lors de l'absorption d'un photon d'énergie adéquate correspondent à $\Delta v = +1$.

Energie du niveau initial : $E_{\text{init}} = (v_i + \frac{1}{2}) h\nu_0$

Energie du niveau d'arrivée : $E_{\text{final}} = (v_i + 1 + \frac{1}{2}) h\nu_0$ (car on choisi ici $v_f = v_i + 1$)

Energie du photon absorbé : $E_{\text{photon}} = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\nu_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

La résonance (ou absorption du photon) se produit lorsqu'on excite la molécule avec un rayonnement de fréquence ν exactement égale à la fréquence d'oscillation propre ν_0 de la liaison.

$$\text{Nombre d'onde du photon absorbé : } \sigma = \frac{\nu}{c} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{loi de Hooke}$$

Remarque

Liaison forte \rightarrow Fréquence de vibration ν_0 élevée \rightarrow Energie du photon élevée \rightarrow Nombre d'onde élevé

Ordre de grandeur :

Cette différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels d'une molécule correspond à l'énergie transportée par un photon appartenant au domaine infrarouge.

3.3.4.2. Deuxième résultat de mécanique quantique

Pour qu'un photon soit absorbé, il faut que la vibration excitée s'accompagne d'un changement du moment dipolaire.

H₂ ou N₂ : Molécules symétriques apolaires, n'absorbent pas dans l'**IR**

CO : Dissymétrique, polaire, absorbe dans l'**IR**

CO₂ : Absorbe dans l'IR car il existe un angle entre liaisons (vibration de déformation possible) et les deux liaisons C=O peuvent ne pas vibrer de façon symétrique ce qui confère un moment dipolaire à la molécule excitée par rapport à la molécule symétrique initiale. Il y a bien variation du moment dipolaire.

3.4. Etude d'un spectre IR

3.4.1. Description d'un spectre

- Les spectres *IR* présentent généralement en ordonnée, la transmittance T , et en abscisse le nombre d'onde σ en cm^{-1} .
- Le spectre présente des bandes qui sont décrites au moyen de trois paramètres :
 - Position (son abscisse) : indique le nombre d'onde de la vibration absorbée
 - Intensité (sa longueur) : indique si le rayonnement est fortement ou faiblement absorbé
 - Largeur : est-elle fine ? large ?
- La présence d'une bande est le signe d'une absorption de rayonnement par la molécule, ce qui excite un de ses modes de vibration. Chaque longueur d'onde absorbée engendre une vibration spécifique de la molécule (élongation/déformation).
- En général, les fréquences d'excitation des vibrations d'élongation des liaisons sont

indépendantes de l'environnement de la liaison.

Exemple : Une double liaison C=O vibre (élongation) toujours vers 1700-1800 cm^{-1} que ce soit dans un aldéhyde, une cétone ou un ester.

➤ En pratique : Existence de 2 zones d'utilisations distinctes sur un spectre IR.

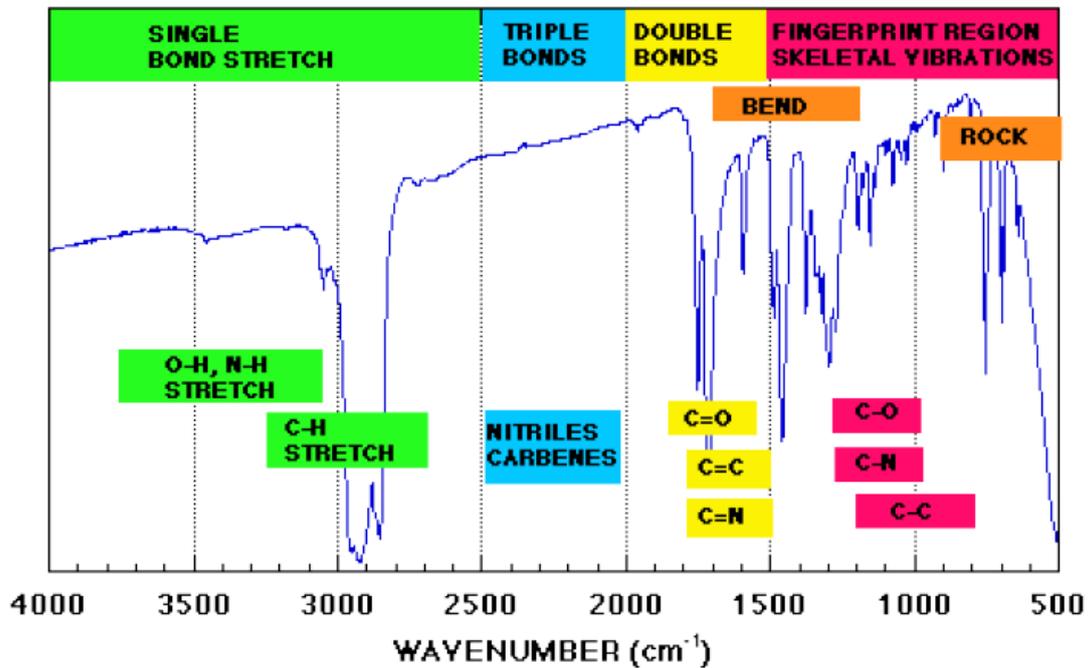


Figure 3.7: Exemple d'un spectre IR

- Zone au-dessus de 1500 cm^{-1} : Cette zone, sur la gauche du spectre, contient des bandes d'élongation caractéristiques de liaisons simples, doubles ou triples (en anglais, « bond = liaison»). C'est cette zone que l'on étudie lorsque l'on cherche à identifier les groupes fonctionnels d'une molécule.
- Zone en-dessous de 1500 cm^{-1} : Cette zone, sur la droite du spectre, est surnommée « empreinte digitale » de la molécule. Elle contient des bandes beaucoup plus difficiles à analyser, mais elle permet, par comparaison avec le spectre d'un échantillon pur, d'identifier à coup sûr la molécule.

3.4.2. Influence de la force de la liaison sur la position

➤ Multiplicité de la liaison / Force de la liaison pour un même couple d'atomes :



- Utilisation de la loi de *Hooke* : $\sigma = \frac{v}{c} = \frac{v_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Par conséquent, à masse réduite μ identique (c'est -à-dire pour un même couple d'atomes liés):

$$\sigma_{A-B} < \sigma_{A=B} < \sigma_{A\equiv B}$$

Exemple :

$\sigma_{C-O} < \sigma_{C=O}$ (Tables : $\sigma_{C=O}$ vers 1700 cm^{-1} et σ_{C-O} vers 1200 cm^{-1})

Voir tableau des nombres d'onde caractéristiques pour les vibrations d'élongation de différentes liaisons.

- Autres cas d'affaiblissement de la liaison :
- *Conjugaison* : Une liaison délocalisée n'est plus totalement double, mais intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double. La conjugaison, tout en stabilisant la molécule, rend la liaison multiple moins forte. Le nombre d'onde de vibration d'élongation est donc abaissé.
 - *Liaison hydrogène* : Les groupes O-H impliqués dans des liaisons hydrogène sont légèrement rallongées, l'atome d'hydrogène étant attiré par un autre atome. Ceci conduit à un affaiblissement de la liaison O-H, et donc à une diminution du nombre d'onde de la vibration d'élongation. Par ailleurs, on observe un élargissement de la bande d'absorption.

3.4.3. Bandes d'élongation caractéristiques de liaisons

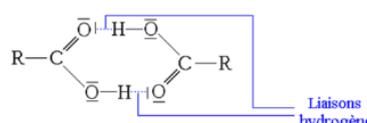
- L'étude d'un spectre infrarouge consiste en la recherche des bandes caractéristiques des liaisons.
- Il faut indiquer la position, largeur et intensité des différentes bandes et comparer avec les informations données dans les tables de référence.

3.5. Différentes utilisations de la spectroscopie IR

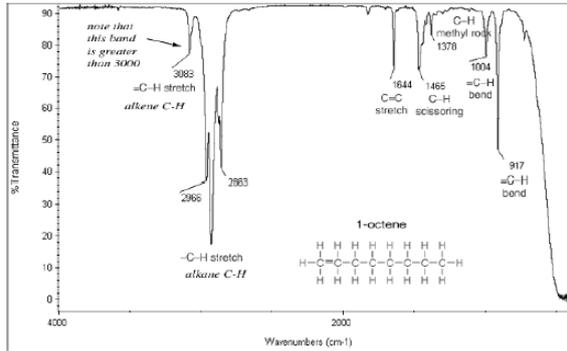
Voici quelques utilisations de la spectroscopie infrarouge dans un laboratoire de chimie organique :

- Identification de molécules par comparaison du spectre du produit fabriqué avec un spectre déjà enregistré.
- Suivi de l'avancement d'une réaction, par apparition et/ou disparition d'une ou plusieurs bandes. La bande de vibration d'élongation O-H présente dans l'alcool vers 3300 cm^{-1} disparaît au cours de la réaction, alors que la bande de vibration d'élongation de C=O vers 1700 cm^{-1} apparaît au fur et à mesure que le produit est formé.

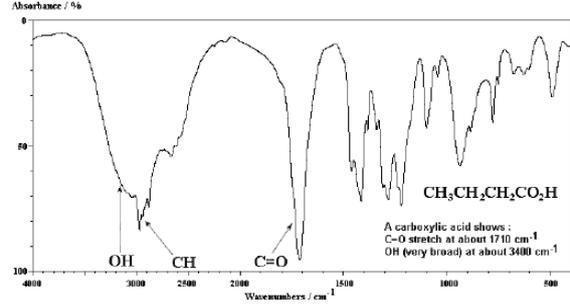
- Contrôle de pureté : on peut contrôler l'absence de bandes d'absorption attribuables à des impuretés.
- Dosage (non destructif) d'une espèce : la loi de Beer-Lambert est aussi valable dans l'infrarouge.

| Liaison | Caractéristiques importantes de la bande | Commentaires |
|---------|---|--|
| C-H | Présentes sur tous les spectres des molécules organiques. Aux alentours de 3000 cm ⁻¹ | La position dépend du carbone porteur de l'hydrogène : $\sigma_{C-H} < 3000 \text{ cm}^{-1}$ si le carbone qui porte le H est tétraédrique (comme dans les chaînes alkyles) → Voir « Alcane » $\sigma_{C-H} > 3000 \text{ cm}^{-1}$ si le carbone qui porte le H est trigonal (comme dans les alcènes ou les cycles aromatiques) → Voir « Alcène » → Voir « Composé aromatique » Cas des aldéhydes : la liaison C-H du groupe aldéhyde (-CO-H) engendre généralement un doublet vers 2700 à 2800 cm ⁻¹ . → Voir « Aldéhyde » |
| O-H | Liaison présente dans les alcools et les acides carboxyliques La position et la largeur dépendent de l'existence de liaisons H : Alcool sans Liaison H (rare) ≈ 3600 cm ⁻¹ Alcool avec LH : large autour de 3300 cm ⁻¹ Acide carboxyliques : très large et beaucoup plus bas 2800-3400 cm ⁻¹ | Bande O-H à éventuellement associer à une bande d'élongation de C-O, très intense vers 1200cm ⁻¹ pour déterminer s'il s'agit d'une fonction alcool. → Voir « Alcool » → Voir « Acide carboxylique » Pourquoi la bande est-elle si large pr un acide carboxylique ? Les acides carboxyliques en phase liquide ou solide s'associent sous forme de dimères par des liaisons hydrogène forte : ceci tend à abaisser la position de la bande et l'élargir fortement.  |
| N-H | Situées vers 3200 à 3500 cm ⁻¹ Nombre dépend de la classe de l'amine : Amine primaire (R-NH ₂) : 2 bandes Amine secondaire (R-NH-R') : 1 bande | La bande est-elle fine ou un peu plus large ? La largeur de la bande est ici encore le signe de l'établissement de liaisons hydrogène. Quand celles-ci sont présentes, la bande s'élargit. |
| C=C | Bande généralement d'intensité moyenne (elles ne descendent pas très bas) Autour de 1650 cm ⁻¹ La position est abaissée si la double liaison est conjuguée | Et les cycles benzéniques ? La conjugaison très forte dans les cycles benzéniques tend à fortement abaisser la position de la bande C=C. Les composés aromatiques présentent une ou des bande(s) d'absorption vers 1400 à 1500 cm ⁻¹ . → Voir « Composé aromatique » |
| C=O | Une des bandes les plus importantes à repérer sur un spectre ! Généralement entre 1700 et 1800 cm ⁻¹ Toujours intense ! La position est abaissée si la double liaison est conjuguée | Ne permet pas de trouver seule la fonction chimique. A étudier en recherchant d'autres bandes : <ul style="list-style-type: none">• Bande O-H très large pour un acide carboxylique• Doublet de bandes C-H pour un aldéhyde• Bande C-O pour ester ou acide carboxylique La position de la bande dépend par ailleurs de la fonction : $\sigma_{C=O}$ (cétone : CH ₃ -CO-CH ₃) ≈ 1720 cm ⁻¹ $\sigma_{C=O}$ (aldéhyde : CH ₃ -CO-H) ≈ 1730 cm ⁻¹ $\sigma_{C=O}$ (ester : CH ₃ -CO-O-CH ₃) ≈ 1750 cm ⁻¹ Mais il est inutile de chercher à retenir ces 3 derniers nombres : les tables reprendront ces valeurs. → Voir « Aldéhyde » et « Cétone » → Voir « Distinction entre aldéhyde et cétone » |

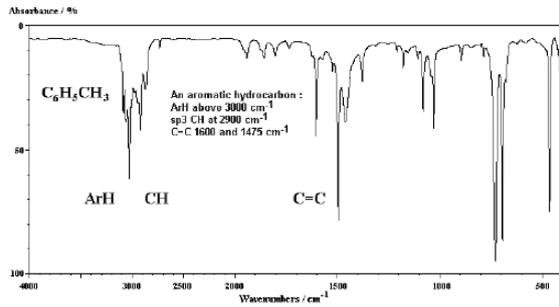
Spectre IR de l'oct-1-ène



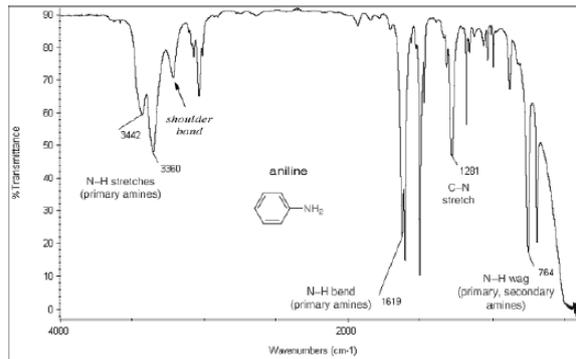
Spectre IR de l'acide butanoïque



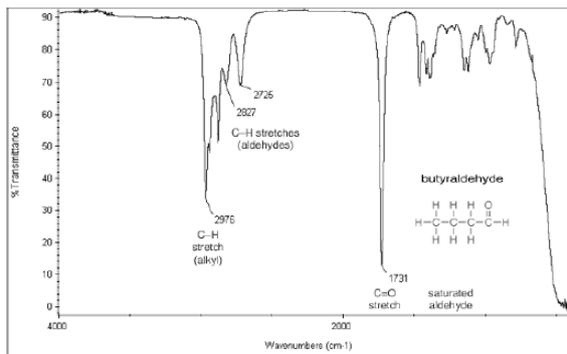
Spectre IR du toluène



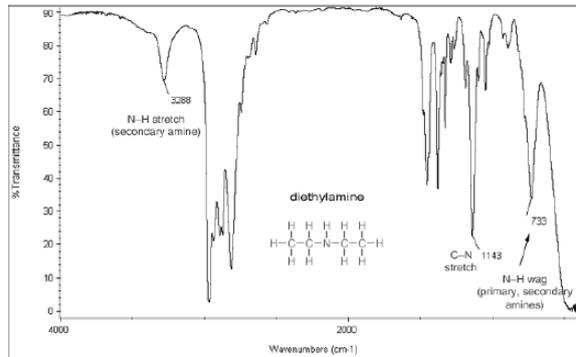
Spectre IR de l'aniline (amine primaire)



Spectre IR du butanal



Spectre IR de la diéthylamine (amine secondaire)



Spectre IR du propan-2-ol en solution

