

PCSI : Notions fondamentales sur la spectroscopie Infra Rouge (IR)

Le domaine IR utile pour les molécules va de 2.5 μm à 25 μm

La spectroscopie IR permet l'étude des liaisons entre deux atomes telles : O-H, N-H, C=O...
La théorie de Lewis permet de voir une molécule comme un ensemble de liaisons entre deux atomes.
L'approche élémentaire de la spectroscopie IR se situe dans ce cadre.

Théorie élémentaire :

Soit deux atomes A et B de masse m_A et m_B . On modélise la liaison A-B par un ressort de raideur k (valeur numérique de l'ordre de 1000 N m^{-1}). Comme les deux extrémités du ressort sont libres, on utilise le modèle du mobile fictif relié à un point fixe O par un ressort de raideur k .

Le mobile fictif a pour masse $m = (m_A * m_B) / (m_A + m_B)$.

La fréquence propre de vibration du ressort est $\nu = \frac{1}{2 * \pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$.

En spectroscopie IR, l'appareil étudie l'absorption par l'échantillon d'une onde de fréquence multiple et met en évidence les fréquences absorbées.

Pour des raisons historiques, les ondes sont quantifiées par leur nombre d'onde noté $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} .

Comme $\lambda = c / \nu$, $\sigma = \nu / c$

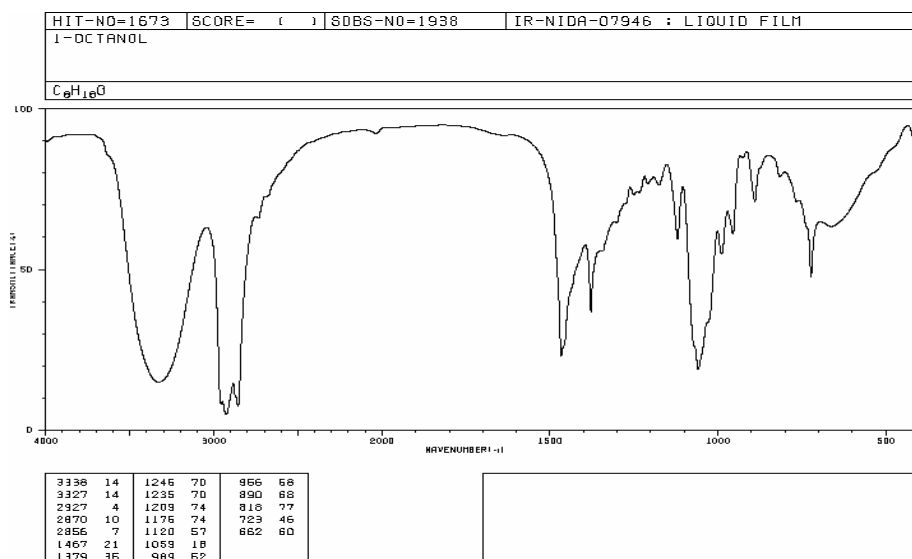
$$\sigma = \frac{1}{2 * c * \pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

L'énergie des photons associés à l'onde ($E = h\nu$) croît avec σ . σ varie de 4000 à 400 cm^{-1}

Plus m est faible, plus σ est grand. Ainsi les liaisons qui concernent un atome d'hydrogène présentent les plus grands nombres d'onde. Plus la liaison est multiple, plus σ est grand (Cf tableau : C-C, C=C etc..)

Le spectre obtenu est la représentation de l'énergie transmise (transmission : 100% : tout passe à cette fréquence, transmission : 0% : tout est absorbé) en fonction de σ .

Voici un exemple de spectre :

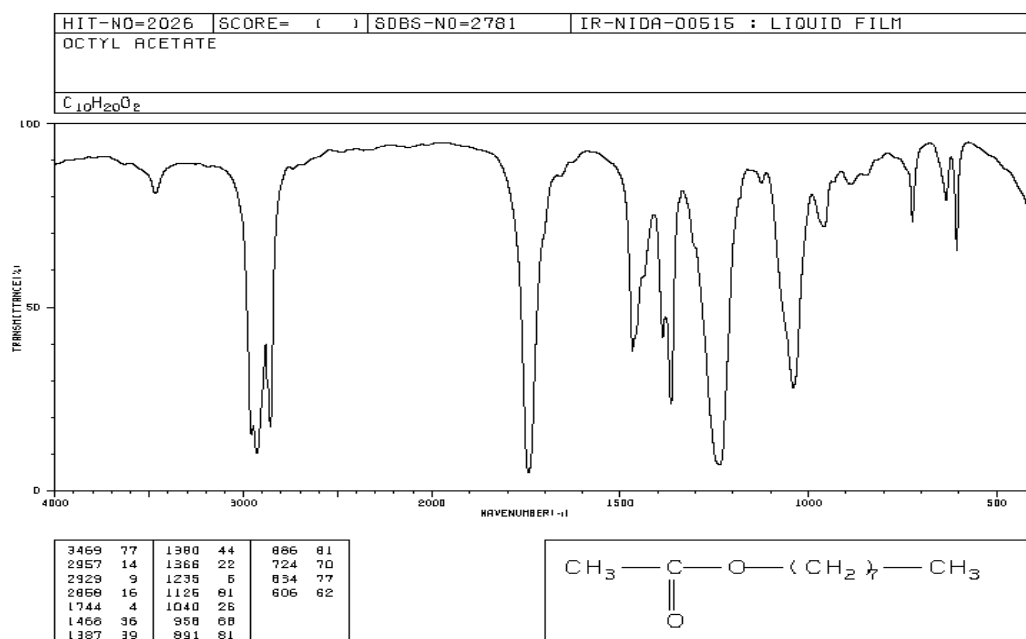


C'est le spectre de l'octan-1-ol. On observe un pic très large vers 3300 cm^{-1} , c'est celui de la liaison O-H. Un pic situé en peu en dessous de 3000 cm^{-1} est typique des liaisons C-H des chaînes saturées. En dessous de 1500 cm^{-1} , le spectre se complique et il devient difficile à interpréter pour un « novice ».

En CPGE, nous nous intéressons uniquement aux vibrations dites de valence (mouvement oscillatoire le long de l'axe de la liaison). D'autres déformations existent et se traduisent en général par des nombres d'onde inférieurs à 1500 cm^{-1} .

La spectroscopie IR nous permet surtout de « voir » les différentes fonctions présentes dans la molécule.

L'exemple ci-dessous montre le spectre d'un ester : la fonction C=O y est très visible à 1744 cm^{-1} :



La table suivante donne les principaux nombres d'onde utiles :

Légende :

Intensité : F : forte ; f : faible ; m = moyenne ; v = variable et af = assez forte

Liaison CH	σ en cm^{-1}	Remarque	Liaison CC	σ en cm^{-1}	Remarque
alcane	3000 / 2800	fine et af	C-C	1255 / 1140	f à m
aromatique	3030	m	C=C	1660 / 1620	af
alcyne	3300 / 3250	fine et très variable	C≡C	2300 / 2100	m

Liaison CO	σ en cm^{-1}	Remarque	Liaisons diverses	σ en cm^{-1}	Remarque
C-O	1200 / 1000	F	C≡N	2450 / 2150	v
C=O	1740 / 1670	fine et F	N-H amine primaire	3500 / 3200	doublet af
C=O anhydride et chlorure d'acyle	1870 / 1760	fine et F doublet si anhydride	N-H (amine secondaire)	3350 / 3200	v
			O-H	3600 / 3000 3200 / 2600 dans RCOOH	F large si liaison H