

Université des frères Mentouri Constantine 1

Master 1 en BAC

Faculté des sciences de la nature et de la vie

Département de biologie appliquée

Chapitre 2 : Spectroscopie ultraviolet/visible

I. Introduction

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations structurales (Analyse qualitative) comparées aux autres méthodes spectroscopiques (IR, RMN et SM).

II. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (160 à 665 kJ·mol⁻¹). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (les électrons des liaisons σ et π ainsi que les non liants n) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités (σ^* et π^*).

Chaque transition est caractérisé à la fois par sa longueur d'onde λ_{\max} et par son coefficient d'absorption molaire: ϵ_{\max} à cette longueur d'onde.

III. Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm - 400 nm.
- proche-UV : 400 nm - 200 nm

- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Domaine UV utilisable en analyse: 190 –400 nm. Donc le lointain UV n'est pas accessibles aux mesures de ces conditions.

Domaine visible utilisable en analyse : 400 –800 nm

IV. Propriétés des UV

210-280nm → propriétés bactéricide (désinfection) UV-C.

280-315nm → favorise la production de la vitamine D qui est anti rachitique (assimilation du Calcium) UV-B.

315-400nm → favorise la pigmentation de la peau UV-A.

V. Règle de sélection :

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les règles de sélection déterminent si une transition est permise (active) ou interdite (inactive).

Les Transitions sont permise si:

-L'énergie du photon est égale à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité

-Elles provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

VI. Les différents types de transition

Les types d'électrons rencontrés : σ , π et n.

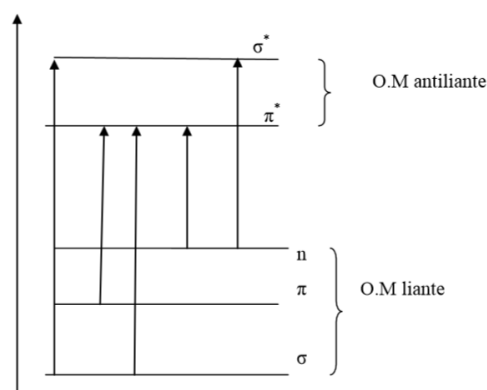
Les électrons σ : Caractérise les liaisons saturées (fortement liées)

Les électrons π : Caractérise les liaisons insaturées (faiblement liées)

Les électrons n : doublet non liant.

Pour des orbitales de type σ , π et n:

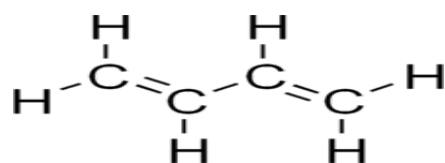
Transitions électroniques : passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires anti liantes non remplies.



La transition $\sigma \longrightarrow \sigma^*$: La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

La transition $n \longrightarrow \sigma^*$: Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV. Exploitable par les appareils usuels si $\lambda \geq 200\text{nm}$.

La transition $\pi \longrightarrow \pi^*$: Exploitable selon la structure de la molécule (pour $\lambda > 200\text{nm}$). Elles apparaissent dans le spectre des molécules conjuguées (Butadiène, hexadiène).



Elles portent le nom de Bande K. K: Konjugierte (allemand).

Le coefficient d'absorption molaire est élevé ($\epsilon > 10\,000$).

La transition $n \longrightarrow \pi^*$: Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Elle s'observe pour les molécules contenant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres (n) appartenant à un système insaturé.

Elles ont leur origine dans les groupements tels que ; ($\text{C}=\text{O}$; $\text{N}=\text{O}$; $\text{N}=\text{N}$; etc).

Le coefficient d'absorption molaire est généralement faible ($\epsilon < 100$).

On les appelle Bande R (Radicalaire)

Il existe également d'autres bandes :

Bandes B (Benzénoïdes) :

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \longrightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroaromatiques.

Bandes E (Ethyléniques) :

- Elles sont également dues à une transition électronique $\pi \longrightarrow \pi^*$.
- Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques.
- Elles ne dépassent rarement 210nm.
- ϵ_{\max} varie entre 2 000 et 14 000.

VII. Propriété des transitions :

En analyse structurale, les valeurs de λ_{\max} et ϵ_{\max} permettent d'identifier les groupements d'atomes responsables de l'absorption au niveau de la molécule appelés : chromophores.

Groupement chromophores : ce sont des groupes d'atomes liés dans une molécule et qui sont responsables des pics d'absorption importants dans l'ultraviolet ou le visible. Le chromophore sera saturé ou insaturé selon la structure de la molécule.

Exemple : (C=C, C=O, C=N, N=N, CH₄... ..)

Groupement auxochrome: Ce sont des groupements saturés, qui liés à un chromophore provoque, soit une augmentation de λ_{\max} d'absorption, soit une diminution de λ_{\max} .

Nous pouvons citer comme exemple :

-OH ; -NH₂ ; -O-R et les halogènes.

Effet bathochrome:

Lorsqu'il y a déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

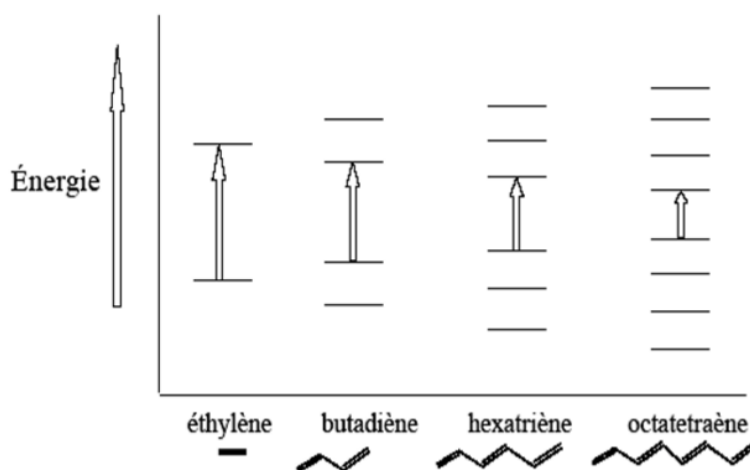
Effet de la conjugaison:

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies. Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Enchaînement d'insaturations \longrightarrow délocalisation des électrons π

Délocalisation \longrightarrow facilité de mouvement des électrons.

Accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



Lorsque la molécule subit une plus forte délocalisation $n \geq 10$ (n : le nombre de liaisons doubles), l'absorption se produit dans le visible.

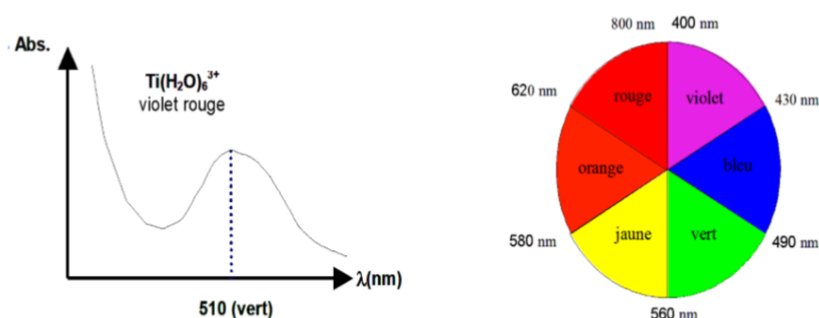
Remarque : absorption et couleur

La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge).

L'œil humain voit la couleur complémentaire de celle qui est absorbée.

Si une substance en solution absorbe à $\lambda = 540$ nm cela signifie que la seule couleur absorbée est le vert, et l'œil voit la solution rouge.

Exemple : Le complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert.



Le complexe absorbe dans le vert (510nm), sa couleur complémentaire est rouge –violet.

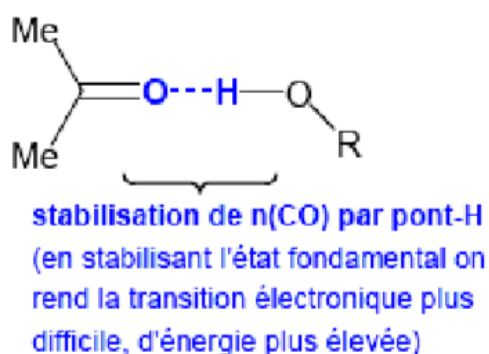
Effet hypsochrome: c'est l'effet inverse de l'effet bathochrome. Déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

Cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$:

Exemple: du groupement carbonyle des fonctions cétones.



Avant l'absorption, la liaison $\delta^+\text{C}=\text{O}^{\delta-}$ est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition $\Rightarrow \lambda$ diminue par augmentation de la polarité du solvant.

Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire, il y a donc un abaissement de l'énergie de l'état excité. ΔE diminue $\Rightarrow \lambda$ augmente par augmentation de la polarité du solvant.

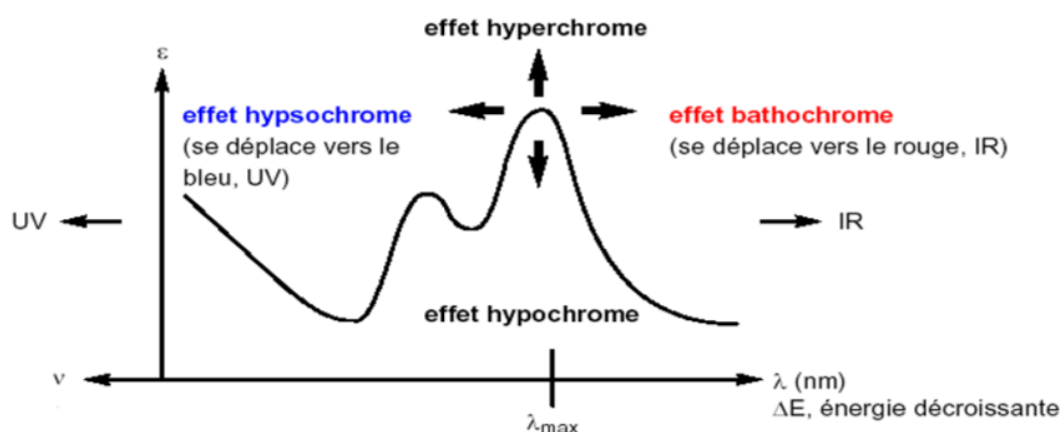
Transition $n \rightarrow \pi^*$: λ diminue par augmentation de la polarité du solvant.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: λ augmente par augmentation de la polarité du solvant

Remarque : On utilise également l'effet hyperchrome et l'effet hypochrome, si on résonne par rapport à ϵ (coefficient d'absorption molaire)

Effet hyperchrome: augmentation de l'intensité d'absorption. ϵ augment

Effet hypochrome: diminution de l'intensité d'absorption. ϵ diminue

**VIII. Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert**

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

De manière générale, l'absorption est bien représentée par la loi de Beer et Lambert :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon_{\lambda} l c$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : intensité transmise.

l : est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm).

C : est la concentration molaire.

Le terme: $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ou densité optique.

$I/I_0 = T$ est la transmission (% T est la transmittance)

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; Il depend de la température, de la nature de la substance et enfin de la longueur d'onde.

L'unité de ϵ est en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quand on parle de coefficient d'absorption molaire et $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quand on parle de coefficient d'absorption spécifique.

On écrit la loi sous la forme :

$$A = -\log T = \epsilon lc$$

IX. Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert:

- La lumière doit être monochromatique.

-Les solutions doivent être diluées (Concentration faibles).

-Les solutions utilisées ne doivent pas être colloïdales. (homogène) Ce qui éviterait les pertes de rayonnement par réflexion ou diffusion.

X. Additivité de la loi de Beer-Lambert

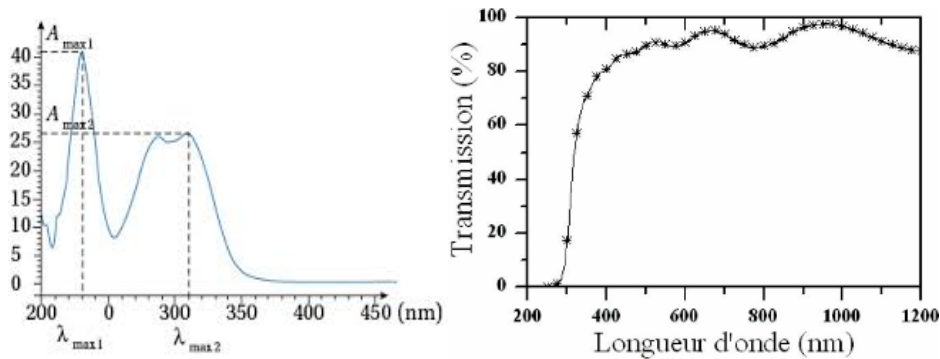
Si l'on a un mélange de substances $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ et que celui-ci est traversé par un rayonnement monochromatique, alors la DO totale du mélange est égale à la somme des densités optiques partielles dues à chaque substance:

$$(\mathbf{DO})_T = (\mathbf{DO})_1 + (\mathbf{DO})_2 + (\mathbf{DO})_3 + \dots + (\mathbf{DO})_n$$

$$(\mathbf{DO})_T = \epsilon_1 C_1 l + \epsilon_2 C_2 l + \epsilon_3 C_3 l + \dots + \epsilon_n C_n l$$

XI. Spectre d'absorption UV/Visible

En UV/Visible on peut représenter $T=I/I_0=f(\lambda)$ ou $A= f(\lambda)$ ou $\varepsilon= f(\lambda)$



Le minimum de transmission correspond au maximum de l'absorbance.

Ce spectre possède deux bandes. Chaque bande est caractérisée par un λ_{max} (λ_{max} : Le composé absorbe fortement à cette longueur d'onde).

Remarque : Les spectres UV/Visible fournissent souvent des renseignements insuffisants sur la structure des composés.

XII. Le solvant:

Le choix du solvant est important dans cette technique. Il doit être:

- Inerte vis-vis du soluté.
- Transparent à la longueur d'onde utilisée.

Quelques exemples de solvant:

Cyclohexane: Transparent au delà de 210 nm.

Hexane: Transparent au delà de 210 nm.

Eau distillée: Transparent au delà de 200 nm.

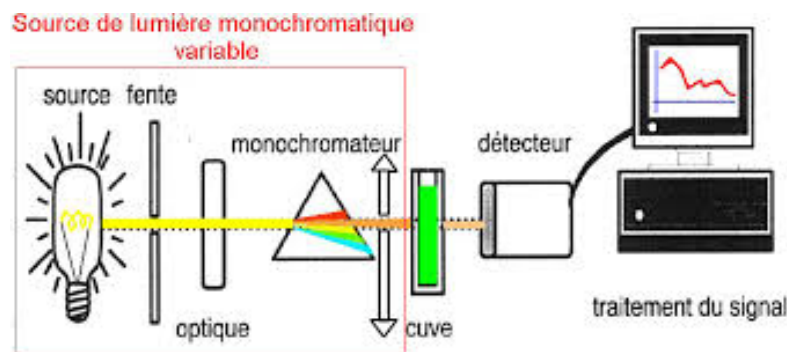
Chloroforme: Transparent au delà de 230 nm.

Le solvant doit être débarrassé de toutes ses impuretés avant d'être utilisé.

VIII. Appareillage :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible à mono faisceau.

On dissout la substance à analyser dans un solvant et la solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectromètre. Afin de ne pas fausser les mesures la cuve et le solvant choisis ne doivent pas absorber les rayonnements émis par le spectroscope.



Source: Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Dans la région de l'UV, la source est une lampe à décharge au deutérium. Ou lampe à hydrogène.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant du visible.

Monochromateur: a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

Cellule d'analyse: UV : cellule en quartz

Visible : cellule en quartz ou en verre.

Détecteur: est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant électrique.

Enregistreur: Enregistrement des mesures. Il permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

XIV. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :

-Large domaine d'applications (Chimie analytique, minérale, organique, biochimie) ,90% des analyses médicales

- analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert)

- grande sensibilité : limite de détection $\approx 10^{-5}$ M

- précision : 1 - 5% erreur

- simplicité, rapidité.

XV. Application de la spectroscopie UV/Visible

XV.1 - Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR et RMN. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

XV.2 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Le dosage d'impureté dont l'identité est connu.
- Le dosage d'un principe actif d'un médicament.
- Le dosage des métaux de transition par complexométrie.

Dosage:

Le dosage se fait:

Par comparaison à un étalon:

Étalon est une substance dont la concentration est connue.

X : est un échantillon avec une concentration inconnue.

$$\frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} = \frac{(\epsilon \cdot C \cdot l)_X}{(\epsilon \cdot C \cdot l)_{\text{étal}}} \Rightarrow \frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} = \frac{C_X}{C_{\text{étal}}} \Rightarrow C_X = \frac{DO_X}{DO_{\text{étal}}} \times C_{\text{étal}}$$

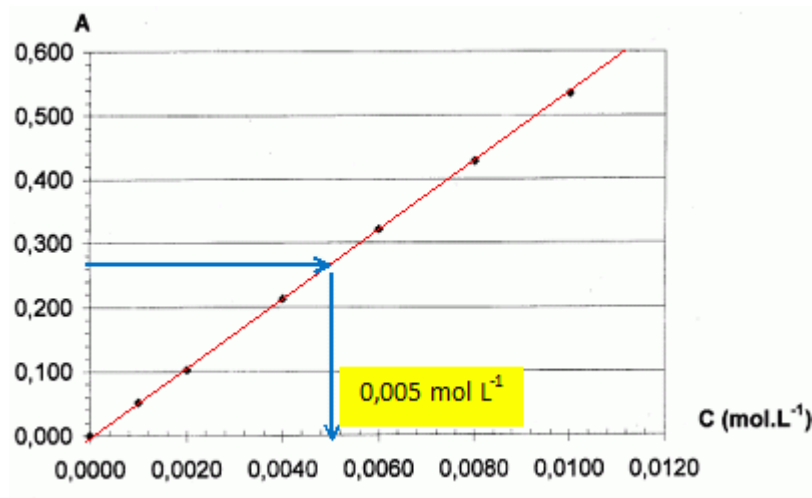
Par comparaison à plusieurs étalons:

Il suffit de mesurer l'absorbance A de plusieurs étalons:

1. Préparer la solution mère de concentration connue.
2. Préparer les solutions filles (étalons).
3. Mesurer l'absorbance de chaque solution filles.
4. Tracer la courbe: $A=DO=f(C)$. (Une droite passant par l'origine).

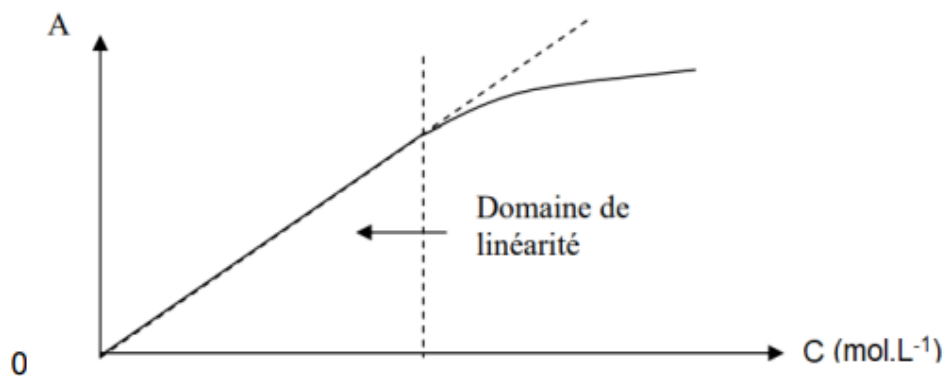
La concentration C_x est obtenue par interpolation graphique.

Pour ce dosage, on doit choisir une longueur d'onde maximum qui correspond à la plus forte absorption.



Remarque:

-Si l'allure du graphe $A=DO=f(C)$ est de la forme suivante :



Ne prendre en considération que la partie linéaire car $A=DO=f(C)$ est toujours linéaire.

XVI. Détermination de λ_{max} par la formule chimique de la molécule

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres d'un grand nombre de molécules, cela a permis d'établir des corrélations entre les structures et les maximas d'absorption. Les plus connues sont les règles de WOODWARD-FIESER et SCOTT concernant en particulier les transitions $\pi-\pi^*$ de certaines fonctions caractéristiques telles que les diènes et les carbonyles. Les tableaux suivants rassemblent, sous forme d'incrément, les divers facteurs et particularités

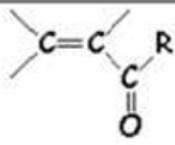
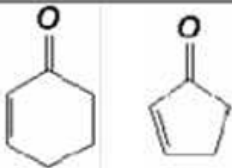
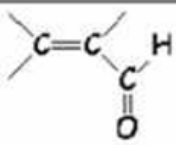
de structure à prendre en compte. La position de bandes d'absorption $\pi - \pi^*$ de ces systèmes conjugués particuliers peut être prévue.

Règles de Woodward-Fieser et Scott :

Ces règles permettent d'estimer λ_{\max} pour des diènes conjugués et également pour les aldéhydes et cétones conjugués.

Structure de base	Parent homoannulaire	Parent hétéoannulaire	Diène acyclique
Valeur de base	253 nm	214 nm	217 nm
			incrément à ajouter (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire			30
Double liaison exocyclique			5
Alkyle ou reste de cycle			5
— O — R			6
— S — R			30
— Cl , — Br			5
— NR ₂			60
— O — CO — R			0

Carbonyles conjuguées :

Structure de base				
Valeur de base (dans l'éthanol)	215 nm	215 nm 202 nm	207 nm	
Incréments à ajouter (en nm)				
Conjugaison supplémentaire				
• Hétéroannulaire			30	
• Homoannulaire			68	
Double liaison exocyclique			5	
<u>Substituants :</u>		<u>α</u> ----- <u>β</u> ----- <u>γ</u> ----- <u>δ</u>		
-R	10	12	18	18
-O-R	35	30	17	31
-O-CO-CH ₃ ou O-CO-C ₆ H ₅	6	6	6	6
-OH	35	30		50
-Br	25	30		

Université des frères Mentouri Constantine 1

Master 1en BAC

Faculté des sciences de la nature et de la vie

Département de biologie appliquée

Spectroscopie Infrarouge

I. Introduction

La spectroscopie d'absorption infrarouge étudie les vibrations et les rotations des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence comprise dans le domaine de l'infrarouge. Cette technique d'identification s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements).

II. Le rayonnement infrarouge:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des microondes..

Le domaine infrarouge s'étend de 12500 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . Il est divisé en 3 catégories:

Le proche infrarouge : $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Le moyen infrarouge : $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Le lointain infrarouge : $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$.

III. Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de l'UV/visible, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle. Ce qui va donc conduire à des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule.

Donc à chaque groupe d'atomes subissant ces mouvements il correspondra une bande d'absorption caractérisé par un nombre d'onde ν bien déterminé.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Les transitions vibrationnelles nécessitent plus d'énergie que les transitions rotationnelles. Aussi la lumière excitatrice provoquera-t-elle, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles, qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une bande d'absorption.

La majorité des applications se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (IR moyen). Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions. Les transitions entre niveaux de rotation apparaissent dans l'IR lointain.

Toutes ces énergies sont quantifiées et la différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur : $\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_{el}$

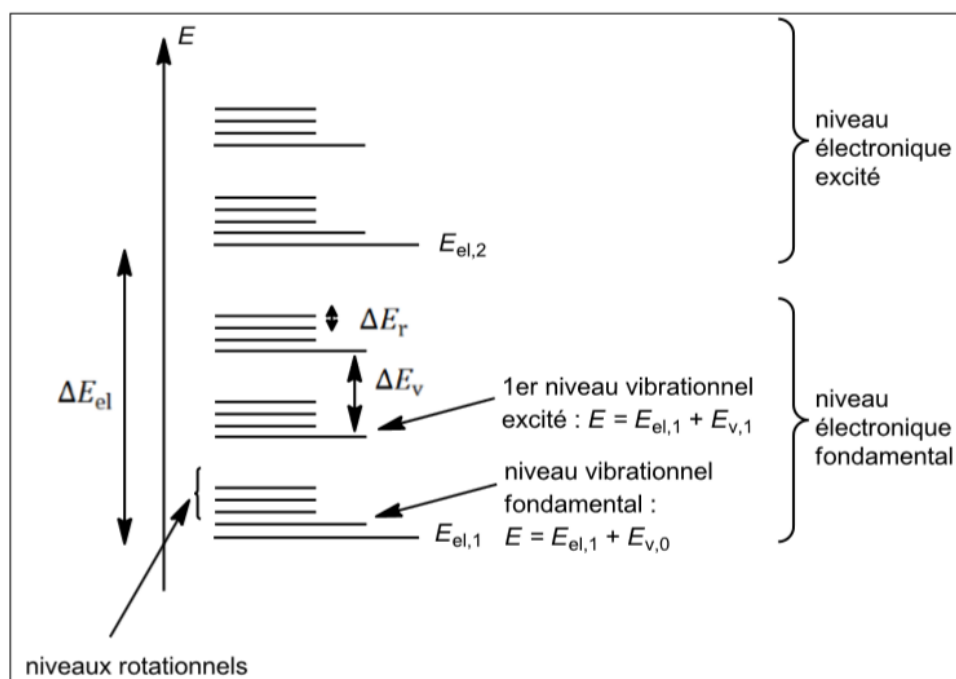


Figure : Niveaux énergétiques

Transitions électroniques : ont lieu dans le domaine de l'UV-visible (spectroscopie UV-visible).

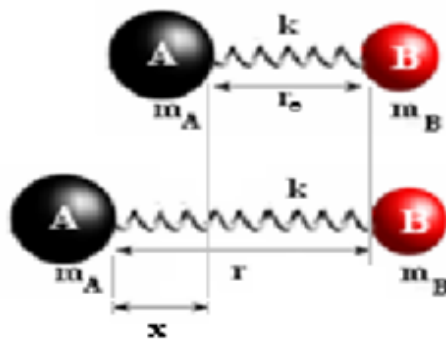
Transitions vibrationnelles : ont lieu dans le domaine du proche et du moyen infrarouge.

Transitions rotationnelles : ont lieu dans le domaine de l'infrarouge lointain et microonde.

IV. Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (H-Cl, C=O,...), ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre: c'est la vibration de valence.

On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique.



1. La loi de Hooke

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

μ : masse réduite.

K : est la constante de force de la liaison. C'est la force nécessaire pour étirer une liaison, soit au contraire la force dite de rappel entre deux atomes.

m_1 et m_2 : masse atomiques des atomes A et B respectivement.

On peut l'exprimer en nombre d'onde $\bar{\nu}$:

$$\nu = C/\lambda = \bar{\nu} C$$

Donc :

$$\bar{\nu} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{\nu}^2$$

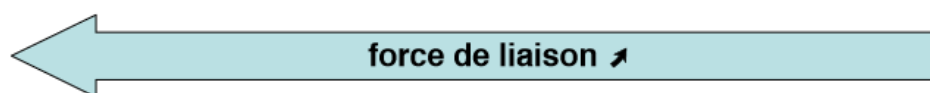
Le nombre d'onde dépend de :

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

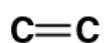
a. Effet de la constante K

La valeur de k (donc $\bar{\nu}$) renseigne sur la force d'une liaison : plus k est grand, plus la liaison est forte et plus le nombre d'onde d'absorption $\bar{\nu}$ est élevé. (La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante K).

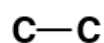
Effet de la force de la liaison sur la fréquence de vibration



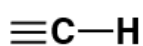
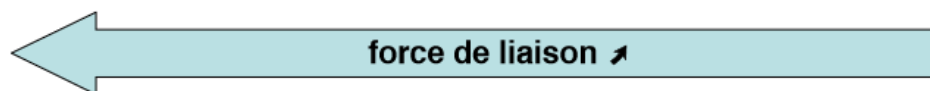
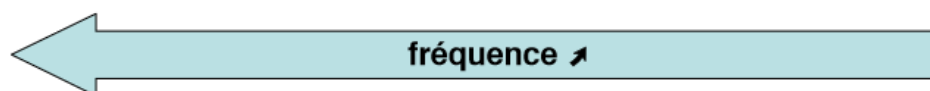
2150



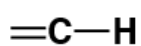
1650



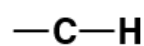
1200 cm^{-1}



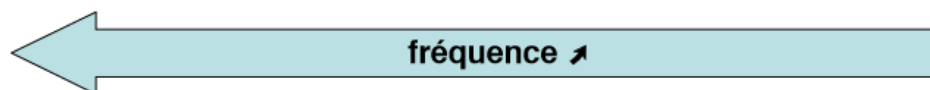
3300



3100



2900 cm^{-1}

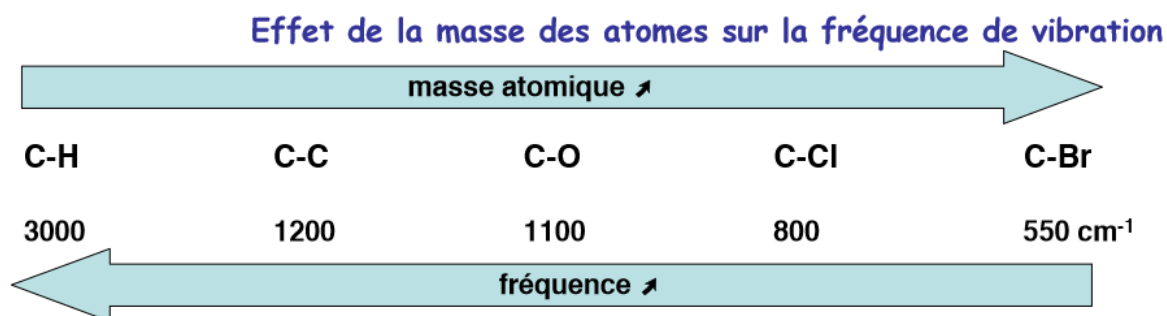


Liaison:	$\equiv\text{C-H}$	$=\text{C-H}$	$-\text{C-H}$
Fréquence:	$\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$
$k \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$:	593	523	458
Type de liaison:	$sp-s$	sp^2-s	sp^3-s
Longueur (Å):	1,08	1,10	1,12

b. Effet de la masse réduite

-Plus les atomes attachés à la liaison sont gros, plus la fréquence de vibration est basse.

Par exemple une liaison simple C-H devrait avoir une fréquence plus élevée qu'une liaison C-C. (La fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite).



Liaison	$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$m_2 \text{ (g)}$	$\mu \text{ (g)}$
C-H	3000	1	0,923
C-C	1200	12	6,000
C-O	1100	16	6,857
C-Cl	800	35,5	8,968
C-Br	550	80	10,43
C-I	~ 500	127	10,96

2. Energie de vibration

-Vibration = modification de la géométrie de la molécule → Modification des distances interatomiques ou des angles de liaison.

Pour une molécule diatomique AB, l'énergie de vibration est donnée par la relation suivante :

$$E_v = h\nu (v + 1/2)$$

$$E_v = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1/2)$$

v: le nombre quantique de vibration v=0, 1, 2, 3,....

3. Energie de rotation :

Pour une molécule diatomique AB, l'énergie de rotation est donnée par la relation suivante :

$$E_R = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right) J(J+1)$$

I : moment d'inertie ($I = \mu \cdot R^2$)

R : la distance interatomique dans la molécule diatomique.

J : le nombre quantique de rotation J=0, 1, 2, 3,....

Remarque : les règles de sélections imposent que :

$$\Delta V = \pm 1 \text{ et } \Delta J = \pm 1$$

Lorsque : ΔV et $\Delta J > 0$: absorption

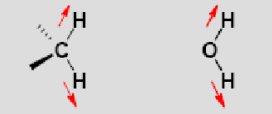
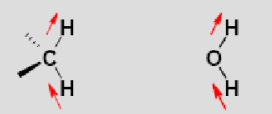
ΔV et $\Delta J < 0$: Emission

V. Molécule polyatomique

L'absorption du rayonnement IR par une molécule polyatomique correspond à deux types principaux de vibration :

1. vibration de valence ou d'élongation.
2. vibration de déformation.

1. Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) (Stretching) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Vibrations de valence (stretching)	
Symétrique (ν_s)	Asymétrique (ν_{as})
 $\nu_s = 2850 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_s = 3652 \text{ cm}^{-1}$	 $\nu_{as} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{as} = 3756 \text{ cm}^{-1}$

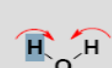
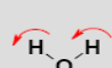
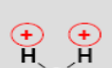
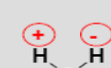
les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en concordance de phase

les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en discordance de phase

symétrique (ν_s) : vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

asymétrique (ν_{as}) : vibration avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule exige plus d'énergie.

2. Une vibration de déformation (bending) : est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante. Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan.

Vibrations de déformation (bending)			
Dans le plan		Perpendiculaire au plan	
Cisaillement (δ) (scissoring)	Rotation plane (ρ) (rocking)	Balancement (ω) (wagging)	Torsion (τ) (twisting)
 $\delta = 1596 \text{ cm}^{-1}$	 $\rho = \text{variable}$	 $\omega = \text{variable}$	 $\tau = 3756 \text{ cm}^{-1}$

modification de l'angle de liaison

pas modification de l'angle de liaison

déplacement simultané des deux atomes hors du plan

déplacement simultané des deux atomes de chaque côté du plan

VI. Préparations des échantillons

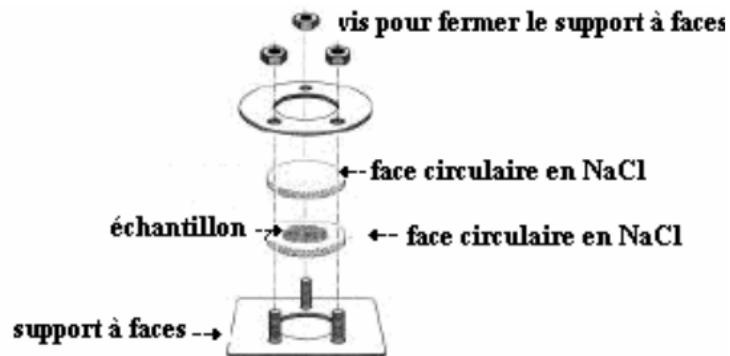
Il est possible de faire des spectres IR de composés solides, liquides ou gazeux. Suivant l'état physique de l'échantillon, les différentes techniques sont :

❖ Cas des liquides :

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur le chlorure de sodium, ou le bromure de potassium. On écrase modérément une goutte de l'échantillon pour en faire un film. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent

donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

Les solvants utilisés pour les solutions doivent très peu absorber dans l'infrarouge. On utilise en général : CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 .



❖ Cas des solides

Les spectres IR des composés solides sont souvent obtenus en mélangeant et en broyant très finement un petit échantillon de la substance avec du bromure de potassium pur spécialement séché, dans un petit mortier en agate. Ce mélange est ensuite comprimé dans un moule sous une pression de 5 à 8t/cm² avec une presse manuelle. La pastille obtenue est placée dans le faisceau infrarouge. Le bromure de potassium n'absorbe pratiquement pas dans la région de l'infrarouge moyen.





❖ Cas des gaz

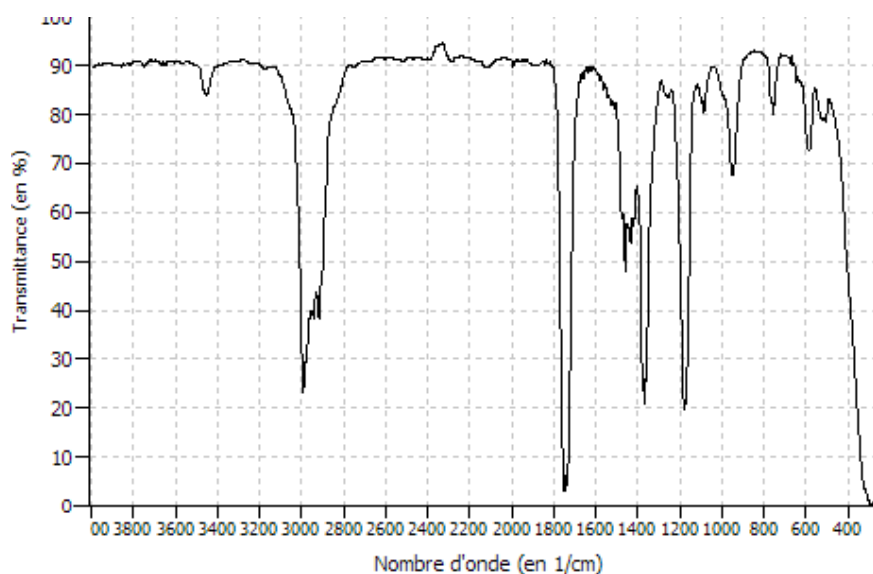
Les composés gazeux sont étudiés dans des cellules à gaz de grands volumes.

VII. Spectre IR

1. Allure d'un spectre d'absorption infrarouge

On obtient des spectres qui mesurent la transmittance en fonction du nombre d'onde et non l'absorbance (d'où l'allure des spectres inversés).

L'axe des abscisses représente le nombre d'onde en cm^{-1} , l'axe est orienté de la droite vers la gauche (de 400 à 4000 cm^{-1}). L'axe des ordonnées est orienté vers le haut et représente la transmittance en %.



L'absorbance est en lien direct avec l'intensité lumineuse absorbée tandis que la transmittance est en lien avec l'intensité transmise (qui n'a pas été absorbée). Ainsi plus la valeur est basse, plus l'intensité lumineuse transmise est faible et donc plus l'absorption a été importante.

2. Les différents domaines d'un spectre I.R

On peut en fait distinguer trois régions principales dans un spectre IR:

- **Région 4000-1500 cm^{-1}** : Elle contient les bandes d'élongation correspondants aux groupes fonctionnels spécifiques tels que : O-H, C=O, N-H et C-H. Les vibrations de valence de l'atome d'hydrogène (X-H) sont intenses et se situent dans la zone allant de 3700 à 2700 cm^{-1} . Les vibrations O-H et N-H apparaissent entre 3700 à 3100 cm^{-1} tandis que celles des Csp-H et Csp²-H se situent entre 3300 et 3000 cm^{-1} et C-H des alcanes entre 2980 et 2840 cm^{-1} . Une vibration caractéristique de l'aldéhyde-H sort sous forme d'un doublet entre 2830 et 2695 cm^{-1} .

Un nombre limité de groupes absorbe dans la région des liaisons triples : 2700 – 1850 cm^{-1} . Dans cette région sont également situés les pics de vibration X-H, avec X = S, P. Cependant, tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O possèdent une absorption caractéristique intense et nette entre 1870 et 1540 cm^{-1} . Les pics d'absorption des vibrations de valence C=C et C=N sont situés dans la zone 1690 – 1600 cm^{-1} . La zone 1650 – 1450 cm^{-1} est importante en ce qui concerne les dérivés aromatiques.

- **Région 1500-1000 cm^{-1}** : Dans cette région se situe de nombreuses bandes de déformation et quelques bandes d'élongation. Cependant, l'analyse de cette région conduit à un spectre caractéristique de chaque substance. Les vibrations de déformation dans le plan, sont les suivantes : - Déformation CH₃ symétrique (1380 - 1370 cm^{-1}) et asymétrique (1470-1430 cm^{-1}).

-Déformation CH₂, dans le plan : entre 1485 et 1445 cm^{-1} , - Déformation (C-H) angulaires dans le plan se situent dans la zone allant de 1300 à 1000 cm^{-1} , - Déformation (O—H) apparaît entre 1440 et 1330 cm^{-1} , - Déformation de la liaison C-H, se situe entre 1440 et 1320 cm^{-1} . Les vibrations de valence caractéristiques, dans cette zone, sont celles qui concernent la liaison C-O dans les différentes fonctions organiques et C-N: pour l'alcool. L'intervalle s'étend de 1260 à 1000 cm^{-1} . Et pour l'acide, la bande d'absorption apparaît entre

1300 et 1200 cm^{-1} . Ainsi, pour l'ester, deux bandes apparaissent : une entre 1210-1260 cm^{-1} et l'autre couplée de la liaison C–O : O-C-C, dépend de l'alcool.

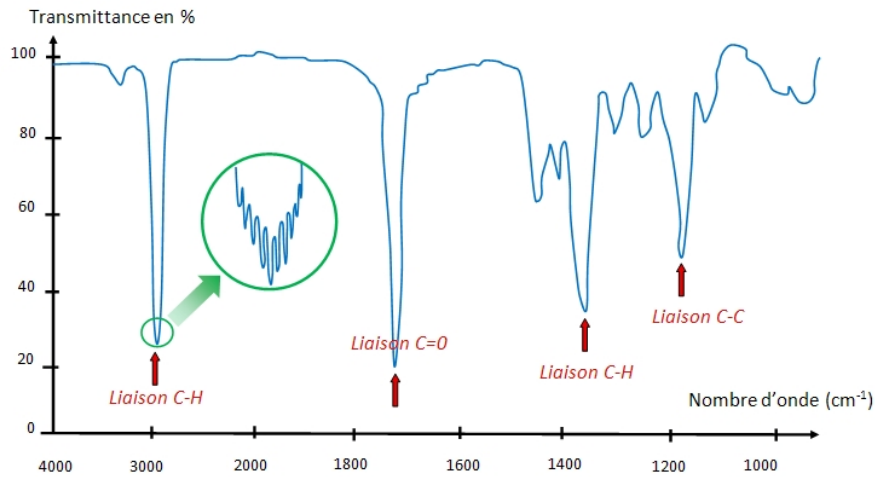
- **Région 1000-600 cm^{-1}** : C'est une région importante pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux bandes de déformation en dehors du plan des liaisons C-H et aux bandes de déformation du cycle.

3. Bandes d'absorption

Les valeurs des fréquences de vibrations de certaines fonctions sont regroupées dans le tableau suivant:

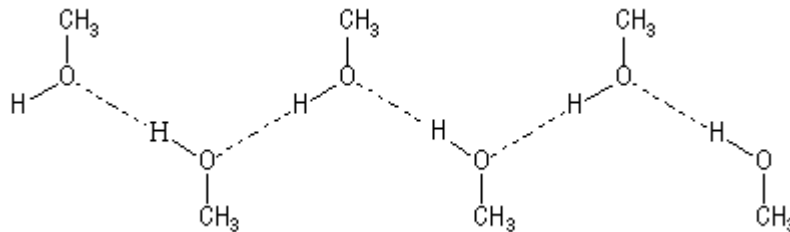
Type of Vibration		Frequency (cm ⁻¹)	Intensity	Page Reference	
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	s	29	
	-CH ₃ (bend)	1450 and 1375	m		
	-CH ₂ - (bend)	1465	m		
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	m	31
		(out-of-plane bend)	1000-650	s	
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	s	41
		(out-of-plane bend)	900-690	s	
	Alkyne	(stretch)	ca. 3300	s	33
	Aldehyde		2900-2800	w	54
			2800-2700	w	
C-C	Alkane	Not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	m-w	31	
	Aromatic	1600 and 1475	m-w	41	
C≡C	Alkyne	2250-2100	m-w	33	
C=O	Aldehyde	1740-1720	s	54	
	Ketone	1725-1705	s	56	
	Carboxylic acid	1725-1700	s	60	
	Ester	1750-1730	s	62	
	Amide	1680-1630	s	68	
	Anhydride	1810 and 1760	s	71	
	Acid chloride	1800	s	70	
	C-O	Alcohols, ethers, esters, carboxylic acids, anhydrides	1300-1000	s	45, 48, 60, 62, and 71
O-H	Alcohols, phenols				
	Free	3650-3600	m	47	
	H-bonded	3400-3200	m	47	
	Carboxylic acids	3400-2400	m	61	
N-H	Primary and secondary amines and amides				
	(stretch)	3500-3100	m	72	
	(bend)	1640-1550	m-s	72	
C-N	Amines	1350-1000	m-s	72	
C=N	Imines and oximes	1690-1640	w-s	75	
C≡N	Nitriles	2260-2240	m	75	
X-C-Y	Allenes, ketenes, isocyanates, isothiocyanates	2270-1940	m-s	75	
N-O	Nitro (R-NO ₂)	1550 and 1350	s	77	
S-H	Mercaptans	2550	w	79	
S-O	Sulfoxides	1050	s	79	
	Sulfones, sulfonyl chlorides, sulfates, sulfonamides	1375-1300 and 1350-1140	s		
C-X	Fluoride	1400-1000	s	83	
	Chloride	785-540	s	83	
	Bromide, iodide	<667	s	83	

Exemple :



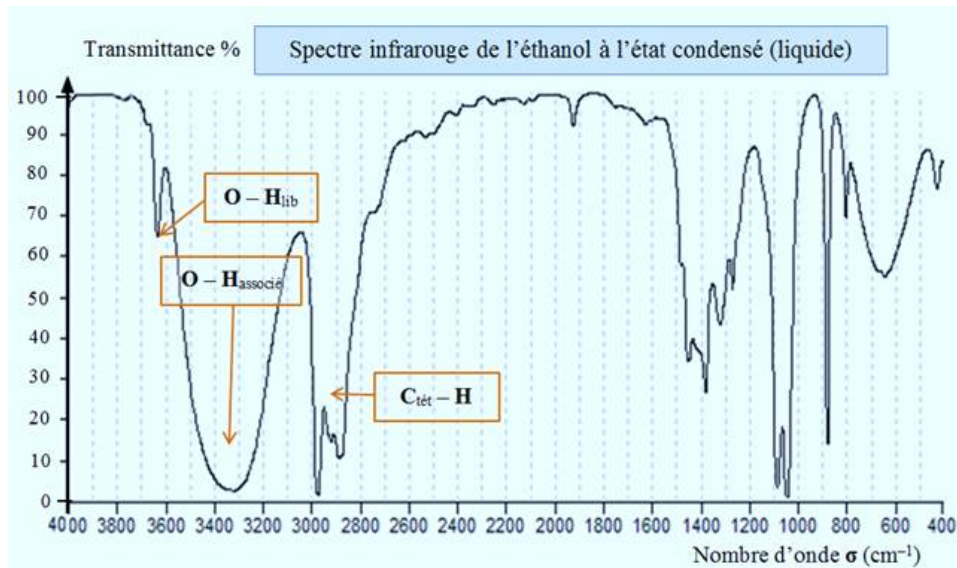
4. La liaison hydrogène

Définition : Un atome d'hydrogène lié de façon covalente à un atome peut-être attiré par un troisième atome. L'interaction est de type électrostatique et a lieu lorsque l'atome auquel est lié l'hydrogène est électronégatif. Le nuage électronique de l'hydrogène est attiré par cet atome et une charge partielle positive apparaît sur l'hydrogène. Cette charge positive est attirée par la charge partielle négative portée par le troisième atome. Il ne s'agit pas d'une liaison à proprement parler, c'est pourquoi on la désigne aussi par pont Hydrogène.

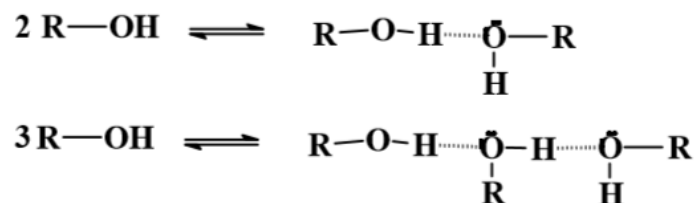


Influence de liaison hydrogène :

La bande large correspondant à la liaison O—H (appelée OH lié) impliquée dans une liaison hydrogène alors que la bande étroite correspondant à la liaison O—H (appelée OH libre) non impliquée dans une liaison hydrogène.



Dans un milieu concentré : les alcools forment des liaisons d'hydrogène intermoléculaire entre deux ou plusieurs molécules d'alcool:



La bande large entre 3200 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹ est attribuable donc à la vibration de valence OH d'un vibreur OH engagé dans une liaison hydrogène.

Dans un milieu dilué : Par dilution dans un solvant aprotique comme CCl₄, cette bande disparaît au profit de l'apparition d'une bande fine située dans la zone 3600-3650 cm⁻¹.

VIII. Appareillage :

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

1. La source :

La plupart des appareils de spectroscopie infrarouge sont équipés de sources thermiques.

Dans le proche infrarouge, on utilise des lampes à halogènes avec un filament de tungstène.

Dans le moyen infrarouge, utilise généralement une source Globar à base de carbure de silicium (SiC).

Dans l'infrarouge lointain, on utilise des lampes en quartz à vapeur de mercure sous haute pression.

2. Porte échantillon**3. Le Monochromateur**

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

5. Enregistreur: Enregistrement des spectres.

VIII. Application :

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...

L'étude d'un spectre I.R permet :

D'identifier un composé inconnu ou, ses groupes fonctionnels

Vérifier la pureté d'un produit connu, par l'absence de bande signalant la présence de composé étrangers.

De suivre un processus réactionnel en étudiant l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques de certains groupes fonctionnels.