UNIVERSITE MOHAMMED V

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

FILIERE SMC

Module « TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE"

LICENCE / SEMESTRE 5 / MODULE 32

COURS DE TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

A. EL HAJJI & L. GUENNOUN

Année Universitaire 2020/ 2021

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION …….1

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE ……...……2

A- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE……...……5

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE…6

MANIPULATION I : DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES IONS Fe(II) PAR LA METHODE DE L'ORTHOPHENANTHROLINE……...……9

B - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE ……...……12

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE……...…….13

MANIPULATION II : CARACTERISATION DES LIAISONS HYDROGENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE……...……..19

INTRODUCTION

Le polycopié des travaux pratiques du module « Méthodes Spectroscopiques d'Analyse » de la Filière Licence « Sciences de la Matière Chimie » (Semestre 5) comporte deux manipulations qui se rapportent à une importante partie du programme du cours de spectroscopie moléculaire et concernent des techniques de routine utilisées dans les laboratoires de chimie : la spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible et la spectroscopie infrarouge.

Manipulations :

- **Manipulation 1** : Dosage spectrophotométrique des ions fe(II) par la méthode de l'orthophénanthroline
- **Manipulation 2** : Caractérisation des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge

La partie des Généralités doit être lue au préalable.

Modalités de contrôle des connaissances :

- Compte-rendu à la fin de la séance de TP
- Interrogations écrites ou orales à chaque séance de TP
- Examen final de TP

Consignes de sécurité et règles de bonne conduite :

- Port d'une blouse blanche en coton obligatoire
- Interdiction de fumer, boire ou manger dans la salle de TP
- Interdiction d'utiliser les téléphones portables
- Veiller à garder la paillasse propre et dégagée
- Signaler toute casse de matériel
- Toute absence doit être justifiée dans les 72 h qui suivent la séance de TP.

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE

I - Spectre électromagnétique et transitions

Le spectre électromagnétique est un ensemble continu des ondes électromagnétiques connues, classées dans l'ordre de leurs longueurs d'onde, de leurs fréquences ou de leurs énergies.

Une molécule qui absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique peut subir plusieurs types "d'excitation". Cette excitation peut être électronique, rotationnelle, peut conduire à des déformations de liaisons, etc…Chacun de ces modes d'excitation nécessite une quantité d'énergie bien définie, les absorptions correspondantes apparaîtront dans des régions différentes du spectre électromagnétique (**Figure 1**)

:

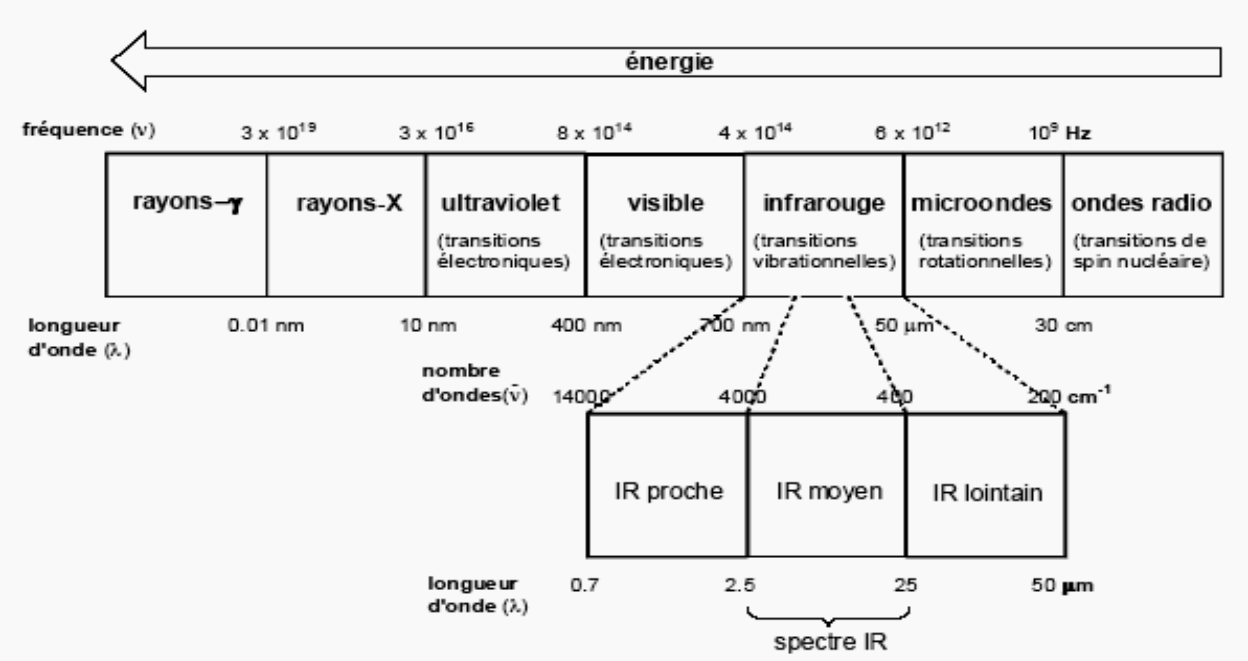


Figure 1

L'énergie d'une molécule absorbant une radiation de fréquence **ν** croit d'une quantité ***:*** $\Delta E = h\nu$

h étant la constante de Planck = $6{,}624.10^{-27}$ erg.s = $6{,}624.10^{-34}$ J.s

ν étant la fréquence de la radiation exprimée en Hertz.

La fréquence est liée à la longueur d'onde par la relation : $\nu = c/\lambda$

où c est la vitesse de la lumière = 3.10^8 m.s^{-1}.

On emploie aussi le nombre d'onde qui est exprimé en cm^{-1} : $\bar{\nu} = 1/\lambda$.

Dans les molécules, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$E = E_{électronique} + E_{vibration} + E_{rotation}$

Lors de transitions électroniques (domaine de l'UV et du visible), une molécule, dans un état électronique donné, peut se trouver également dans plusieurs niveaux :

- de vibration (des noyaux des atomes les uns par rapport aux autres)
- de rotation autour de son centre de gravité.

II - Loi d'absorption de la lumière. Loi de Beer-Lambert

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I, est transmis (**Figure 2**).

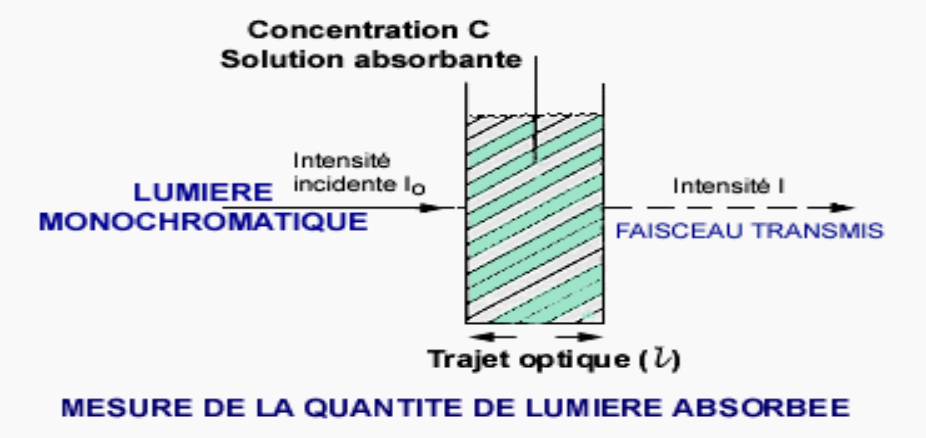


Figure 2

La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance dépend du trajet optique (l), de l'intensité du rayonnement incident (I_0) et de la concentration (C) de la substance en solution. La relation qui lie ces différentes grandeurs est **la loi de BEER-LAMBERT** :

$$\log(I_0/I) = \log(1/T) = \varepsilon\, l\, C = A = D.O = E$$

* $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)** , densité optique (D.O) ou extinction (E)
* $T = I/I_0$ est la **transmission**. Le pourcentage de transmission (% T) est la **transmittance.**

* l est l'**épaisseur de la cuve** exprimée en centimètres

* ε est le coefficient d'extinction. C'est une grandeur caractéristique du composé. Si la concentration est exprimée en gramme par litre, ε est appelé **coefficient d'extinction spécifique**. Si la concentration est exprimée en mole par litre, ε est appelé **coefficient d'extinction molaire**.

Validité de la loi de Beer – Lambert

Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :

* lumière monochromatique
* concentration pas trop élevée
* pas de fluorescence ni d'hétérogénéité (fluorescence et diffusion négligeables)
* la substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident
* la substance ne doit pas donner lieu à des associations avec le solvant .

III - Spectre d'absorption

L'enregistrement graphique - réalisé par un appareil appelé **spectrophotomètre** - de la quantité de lumière absorbée ou transmise par une substance en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde est appelé **spectre d'absorption** de la substance.

S'il n'y a qu'un seul type de transition (**Figure 3 (a)**), le spectre d'absorption (**Figure 3 (b)**) n'aurait qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondant à l'énergie nécessaire à la transition. Cependant, de nombreuses autres transitions sont possibles (**Figure 3 (c)**). Le spectre résultant prend alors la forme d'une bande large (**Figure 3 (d)**).

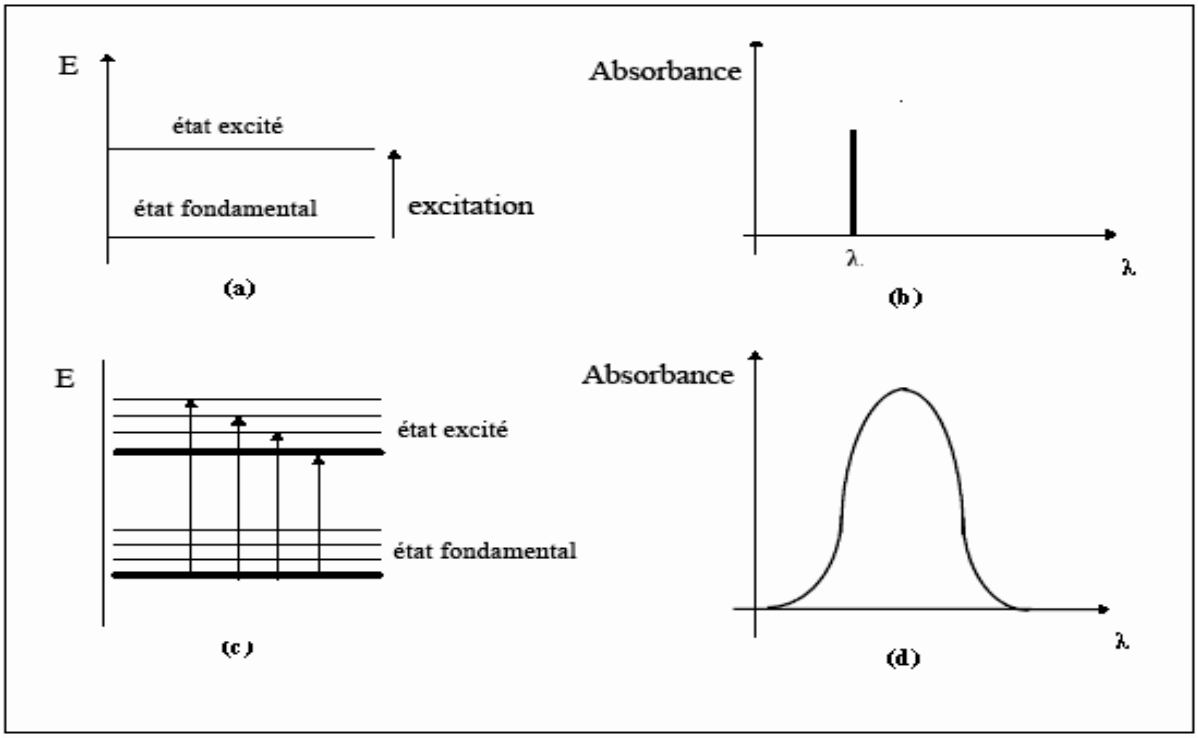


Figure 3

A - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - NOTIONS DE BASE

1 - Domaine de l'UV-visible

La région ultraviolette s'étend de 10 nm à 400 nm mais les spectromètres UV usuels ne permettent le tracé des spectres que pour les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 400 nm (proche-UV).

La région du visible s'étend de 400 nm à 800 nm; cette gamme de mesure est atteinte avec le même spectromètre utilisé en UV par la simple commutation de la source

2 - Origine du spectre UV-visible

Un spectre d'absorption moléculaire dans l'UV ou visible résulte de l'absorption de radiations UV ou visibles par une molécule conduisant à des transitions électroniques.

Pour une transition électronique donnée, il existe de nombreuses possibilités différentes pour des transitions vibrationnelles et rotationnelles, il en résultera donc sur le spectre une large absorption. Cette absorption est caractérisée par la longueur d'onde de son maximum d'absorption (λ_{max}) et par l'intensité de ce maximum (ε_{max}).

3 - Nature des transitions électroniques

Il existe plusieurs types de transitions, désignés par la nature des orbitales moléculaires mises en jeu (σ, π, d, n, σ*, π*). Les principales transitions électroniques sont : σ→σ* (UV-lointain), n→σ* (UV), n→π* (UV), π→π* (proche-UV et visible), d→d (Visible). *Les transitions les plus couramment étudiées sont les transitions n→π* et π→π*.*

4 - Terminologie

Chromophore : fonction chimique ou partie de la molécule responsable d'une absorption caractéristique (Exemples : C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N…)

Auxochrome: groupement saturé qui, lorsqu'il est lié à un chromophore, modifie la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Effet bathochrome : l'énergie de la transition devient plus faible (λ_{max} augmente).

Effet hypsochrome : l'énergie de la transition devient plus forte (λ_{max} diminue).

Effet hypochrome : l'intensité de la bande d'absorption diminue (ε_{max} diminue).

Effet hyperchrome : l'intensité de la bande d'absorption augmente (ε_{max} augmente).

II - ANALYSE SPECTRALE

1 - Appareillage

Les éléments qui composent les appareils sont: source, porte-échantillon, monochromateur, détecteur, lecture (**Figure 8**). Mais la disposition et les caractéristiques de ces éléments diffèrent par rapport à l'IR. En infrarouge, on place le porte-échantillon entre la source et le monochromateur alors qu'en UV-visible, c'est le contraire: le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, ceci pour éviter "d'abîmer" les molécules avec tout le rayonnement de la source.

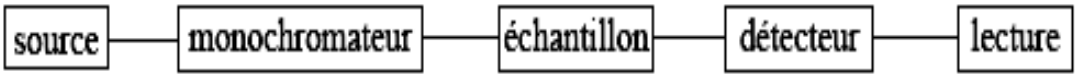


Figure 8

Source : La source de lumière polychromatique est une lampe au tungstène (visible) ou au deutérium (UV).
Monochromateur : Le monochromateur est généralement composé d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion (prisme ou réseaux) et d'une fente de sortie. La lumière polychromatique de la source est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur qui transmet sélectivement une bande étroite de lumière.

Cette lumière, à certaines longueurs d'onde, traverse l'échantillon et interagit avec les molécules avant d'atteindre le détecteur.

Détecteur : Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs et, plus récemment, des photodiodes. Le détecteur transforme la lumière en courant électrique et en même temps amplifie le signal.

Un convertisseur transforme le signal électrique en données numériques ou analogiques**.**

2 - Echantillonnage

2.1 - Echantillons

La spectrométrie d'absorption moléculaire UV-visible permet d'étudier, aussi bien des composés organiques que des composés inorganiques dans les états gazeux, liquide, solide ou en solution. L'étude en solution dans un solvant est la plus employée.

On étudie les substances en solution diluée (quelques milligrammes pour 100 ml).

2.2 - Les solvants

Ils doivent dissoudre le produit et être transparents dans la région d'étude.

→ L'éthanol à 95% est le solvant le plus utilisé ; il est bon solvant pour beaucoup de composés organiques. Il est transparent au dessus de 210 nm.

→ L'eau distillée (transparent au dessus de 190 nm) est un bon solvant.

→ Les hydrocarbures sont des solvants utilisés pour des substances non polaires. Zone de transparence : n-hexane > 195 nm ; cyclohexane > 210 nm ; benzène > 280 nm.

N.B. : Les solvants ont tout de même des effets : leur polarité changeant, on observe des changements quant à la longueur d'onde et à l'intensité du maximum d'absorption.

2.3 - Les cellules

L'échantillon en solution est placé dans une cuve ou cellule. Les cellules sont parallélépipédiques ou cylindriques et sont en quartz pour l'UV et en verre pour le visible.

Elles présentent un grand choix dans les épaisseurs "optiques": de quelques microns à quelques centimètres. La plupart du temps, les cellules utilisées ont un trajet optique de 1 cm.

REMARQUE IMPORTANTE

Les cellules doivent être maintenues très propres, particulièrement les faces polies car elles sont placées sur le trajet lumineux.

3 - Applications

3.1 - Analyse qualitative

Elle s'applique à des chromophores : (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N…) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

3.2 - Analyse quantitative

Elle est basée sur l'utilisation de la loi de Beer-Lambert

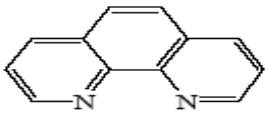
MANIPULATION I

DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES IONS Fe(II) PAR LA METHODE DE L'ORTHOPHENANTHROLINE

INTRODUCTION

Le fer est un élément vital...et toxique pour la santé. Il intervient dans de nombreuses réactions biochimiques et permet, notamment, le transport de l'oxygène par l'hémoglobine des globules rouges. Pour la détermination de faibles concentrations en fer, on utilise la méthode de l'orthophénanthroline ou phenanthroline-1,10.

Orthophénanthroline :



Ce ligand donne avec les ions fer(II) un **complexe** très stable, de couleur rouge-orange, appelé **«phénanthroline-1,10 ferreuse»**, contenant trois molécules organiques pour un ion Fe^{2+}. Grâce au spectre d'absorption de ce complexe dans le domaine du visible, on peut effectuer le dosage du fer par spectrophotométrie.

I - OBJECTIFS

A la fin de ce TP, vous devez savoir réaliser un dosage par étalonnage avec un spectrophotomètre.

II - BUT

- Se familiariser avec la spectrophotométrie d'absorption UV-visible
- Tracer un spectre d'absorption visible
- Préparer des solutions filles à partir d'une solution mère
- Tracer une courbe d'étalonnage
- Déterminer une grandeur expérimentale à partir d'un graphe.

III - PRINCIPE DU DOSAGE

Toute solution colorée absorbe les radiations lumineuses du spectre du visible. La grandeur physique qui caractérise l'absorption est **l'absorbance A**, mesurée par le spectrophotomètre. Le principe du dosage est basé sur l'application de la loi de Beer-Lambert.

On dispose d'une solution mère de phenanthroline-1,10 ferreuse de concentration C_M connue et d'une autre solution de titre inconnu notée solution X.
Après avoir préparé, à partir de la solution mère, 5 solutions filles à des concentrations connues, le dosage comportera trois parties :

Première étape : On trace le spectre d'absorption du complexe (**A en fonction de λ**) pour déterminer λ_{max}, longueur d'onde à laquelle sera effectué le dosage.

Deuxième étape : **A λ□= λ_{max}** , on trace la courbe d'étalonnage **A = f(C)** à partir des solutions filles. *Cette courbe d'étalonnage permet de calculer le coefficient d'extinction molaire ε .*

Troisième étape : La courbe expérimentale d'étalonnage permet ensuite de déterminer la concentration inconnue d'une solution du complexe par simple mesure de son absorbance et en reportant sur la courbe l'absorbance mesurée comme il est indiqué sur la **figure 9**.

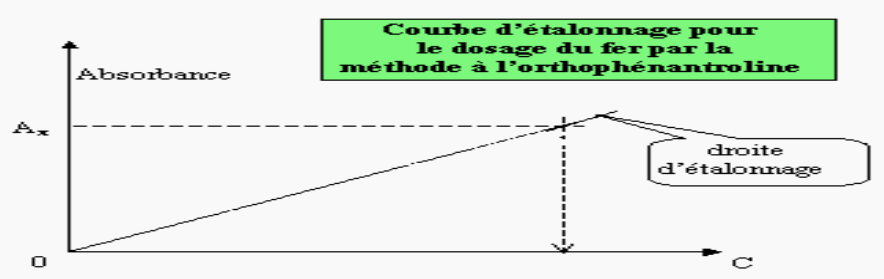


Figure 9

REMARQUE

Le spectrophotomètre visible utilisé est à simple faisceau. Il est donc nécessaire de faire un réglage à blanc à chaque ajustement de λ.

Blanc : solution à laquelle le composé étudié a été retiré.

Réglage à blanc : ajuster le 100% de T avec une cuve remplie d'eau distillée (solvant)

III - PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Préparation des solutions étalons

On prépare 5 solutions étalons en introduisant v mL de cette solution (à la burette) dans des fioles jaugées de 50,0 mL puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (voir tableau ci- dessous). Les 5 solutions sont à numéroter.

Compléter le tableau en indiquant les concentrations (à calculer) des solutions filles 1, 2, 3, 4 et 5. (On donnera pour la 3ème solution le détail de son calcul).

° des solutions étalons	1	2	3	4	5
(mL)					
(mole/L)					

2 - Détermination de λ_{max}

Pour la solution n°3, faire varier λ de 10 en 10 nm entre 400 et 600 nm.

Pratiquement :

- Fixer λ = 400 nm

- Régler le zéro optique avec la solution de référence (réglage à blanc)

- Mesurer, à cette λ, l'absorbance A de la solution n° 3

Recommencer avec une autre valeur de λ…..

a - Donner un tableau des valeurs de A en fonction de λ.

b - Tracer le spectre A = f(λ).

***N.B.* : SUR LE GRAPHE, IL DOIT Y AVOIR LE NOM DU BINOME, LE TITRE, LE NOM DU PRODUIT, LA CONCENTRATION, LES ECHELLES ET UNITES.**

c - Quelle est la valeur de λ_{max} ? Quelle est la précision sur λ_{max} ? (tenez compte sur votre graphe de la précision sur A).

3 - Mesure des absorbances des solutions étalons

Mesurer l'absorbance de vos solutions étalons à λ_{max} et compléter le tableau ci-dessous :

° des solutions	1	2	3	4	5
oncentration C (mole/L)					
bsorbance A					

a - Tracer la courbe d'étalonnage A =f(C) sur une feuille de papier millimétrique.

b - Pourquoi la courbe d'étalonnage obtenue permet-elle de dire que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans le domaine de concentrations utilisé ?

c - Déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire à partir de la courbe d'étalonnage.

4 - Détermination de la concentration de la solution X

Sa concentration est voisine de 10^{-4} mole l^{-1}. Par dilution de la solution de titre inconnu dans une fiole de 100 ml, on prépare deux solutions X_1, X_2 de concentrations comprises dans le domaine qui a servi à l'étalonnage.

a- On remplit 6 tubes avec chacune des 6 solutions colorées (5 solutions filles et la solution mère) et on les dispose par ordre décroissant de concentrations. Comparer la couleur des solutions X_1 et X_2 versées respectivement dans une $7^{ème}$ et $8^{ème}$ cuve à celles de l'échelle des teintes ainsi réalisée et en déduire un encadrement de la valeur des concentrations C_{x1} et C_{x2}.

b - Mesurer l'absorbance de ces deux solutions à la longueur d'onde λ_0 et en déduire la concentration de la solution X.

B - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

GENERALITES SUR LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

I- Vibrations des molécules diatomiques

La théorie classique des vibrations moléculaires assimile deux atomes A et B vibrant le long d'une liaison A-B à un oscillateur harmonique dont la fréquence de vibration est donnée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k : constante de force du système en dyne.cm^{-1}

μ : masse réduite en grammes

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

m_A et m_B : masses de A et B en grammes

II- Vibrations des molécules polyatomiques

II.1- Règles de sélection

Une molécule non linéaire de N atomes possède (3N-6) vibrations fondamentales appelées modes normaux de vibration. Pour une molécule linéaire, ce nombre est de (3N-5).
Ces modes correspondent à des transitions telles que $\Delta v = \pm 1$, v : nombre quantique de vibration. Seuls sont actifs ceux qui provoquent une modification du moment dipolaire électrique.

II.2- Mouvements de vibration

Il existe plusieurs types de vibrations donc de bandes sur le spectre IR :

- bandes fondamentales de nombres d'onde $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$, $\bar{\nu}_3$ …
- bandes harmoniques de nombres d'onde $2\bar{\nu}_1$, $2\bar{\nu}_2$, …, $3\bar{\nu}_1$, …
- bandes de combinaison de nombres d'onde $\bar{\nu}_1+\bar{\nu}_2$, $\bar{\nu}_1+\bar{\nu}_3$,…

Les vibrations fondamentales se classent en

- vibrations des liaisons appelées élongations ou vibrations de valence
- vibrations de déformation des angles ou déformation angulaire.

Voir exemples du cours.

II.3 - Fréquences de groupe

La majorité des modes de vibration mettent en jeu tous les atomes de la molécule. Cependant, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites **fréquences de groupe**, sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique de la molécule étudiée. **Voir Tables IR**

La détermination d'une fréquence caractéristique est précieuse pour le chimiste car elle permet de détecter par l'étude du spectre IR d'un composé la présence ou non d'un groupement fonctionnel donné. Cependant, l'existence de certains effets (conjugaison, liaison hydrogène..) peut déplacer plus ou moins ces fréquences.

III- Applications de la spectroscopie infrarouge

III.1- Analyse quantitative

L'analyse quantitative est possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation :

$$\mathbf{A = \varepsilon\, l\, C = - \log T = \log (I_0/I)}$$

Avec A : absorbance ε : coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
T : transmittance l : épaisseur de la cuve (cm)
C : concentration ($mol.L^{-1}$)
I_0 : intensité du rayonnement incident
I : intensité du rayonnement transmis

C'est la loi de Beer-Lambert.

Validité de la loi de Beer – Lambert
Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :
* lumière monochromatique *
concentration pas trop élevée *
pas de fluorescence ni d'hétérogénéité (fluorescence et diffusion négligeables) *
la substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident
* la substance ne doit pas donner lieu à des associations avec le solvant

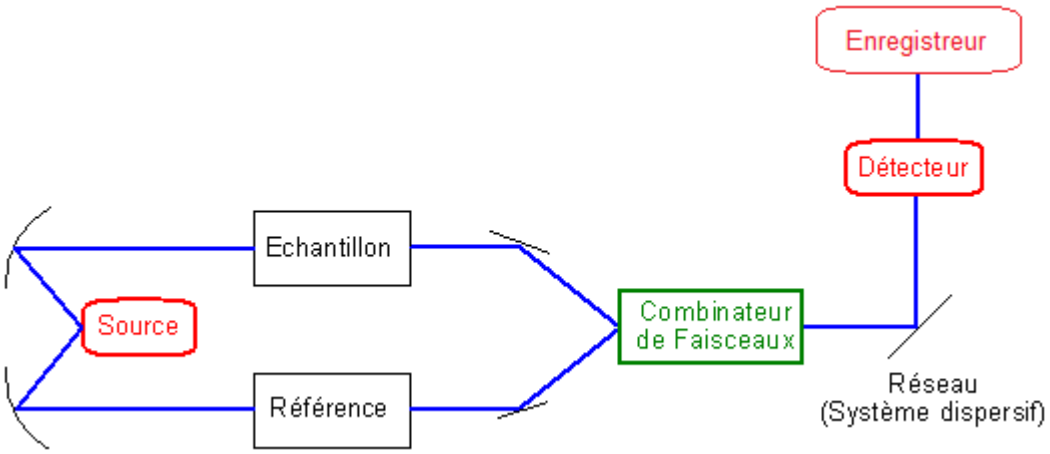
III.2- Analyse qualitative
Elle permet la détermination d'un groupement fonctionnel, de la structure moléculaire (isomères, conformères …) ou encore la nature de la liaison hydrogène.

IV- Expérimental

IV.1 - Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètres IR : le spectromètre à balayage (Ancien appareil) et le spectromètre à transformée de Fourier.
① Le spectromètre à balayage se présente sous la forme d'un double faisceau. Un spectromètre IR à balayage est composé des éléments suivants :

- une source
- un compartiment de l'échantillon et de la référence
- un système dispersif
- un détecteur
- un enregistreur



Remarque :
Le double faisceau signifie que deux faisceaux sortent de l'enveloppe de la source percée de 2 trous : un faisceau traverse le compartiment échantillon et l'autre faisceau traverse le compartiment référence.

Source
Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300 cm^{-1}), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100 cm^{-1}).

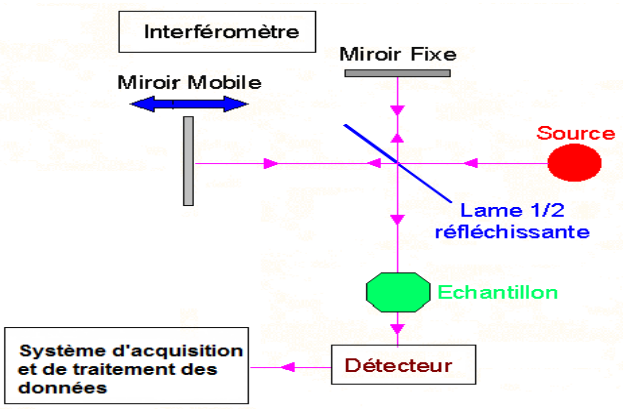
Monochromateur
Le rayonnement polychromatique provenant de la source est divisé en deux faisceaux. Un des faisceaux traverse le compartiment échantillon et grâce à un miroir, il est recombiné au faisceau de référence. Ce faisceau recombiné passe ensuite par la fente du monochromateur constitué d'un réseau qui décompose le rayonnement polychromatique en rayonnements monochromatiques transmis un à un au détecteur.

Détecteur
Il détecte le signal et assure la conversion de la radiation incidente en un signal électrique. En infrarouge, le détecteur utilisé est de type thermique (thermocouple).

② Le spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR : en anglais *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) est composé des éléments suivants :

- une source
- un interféromètre
- un compartiment échantillon
- un détecteur
- un système d'acquisition et de traitement des données

A part le monochromateur, la source et le détecteur sont les mêmes que pour le spectromètre à balayage. Le monochromateur utilisé est un interféromètre de Michelson.



Le monochromateur est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un des miroirs est mobile alors que l'autre reste fixe. Les deux miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45°. Lorsque la radiation provenant de la source atteint la séparatrice, 50% de la radiation est réfléchie sur le miroir fixe et 50% est transmise. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent. Le signal d'interférence se dirige vers le détecteur. Il est ensuite traité à l'aide d'un ordinateur.

Remarque :
La mesure d'un spectre est plus rapide en FTIR qu'en spectrométrie IR conventionnelle car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément.

IV.2- Préparation des échantillons

a- Etat physique

On peut étudier les spectres IR de molécules : - gazeuses - liquides - solides.

Les molécules gazeuses : La partie de la cellule dans laquelle on enferme le gaz doit être de grande épaisseur.

Les liquides et les solutions : On les place en général entre deux fenêtres de différentes épaisseurs suivant la concentration de l'échantillon.

Les solides : Dans le cas de l'étude IR en absorption de composés à l'état solide, on utilise l'une des méthodes suivantes :

- Méthode du film : le solide est broyé dans un liquide visqueux (Nujol, Fluorolube…). On place la suspension entre deux fenêtres transparentes à l'IR.

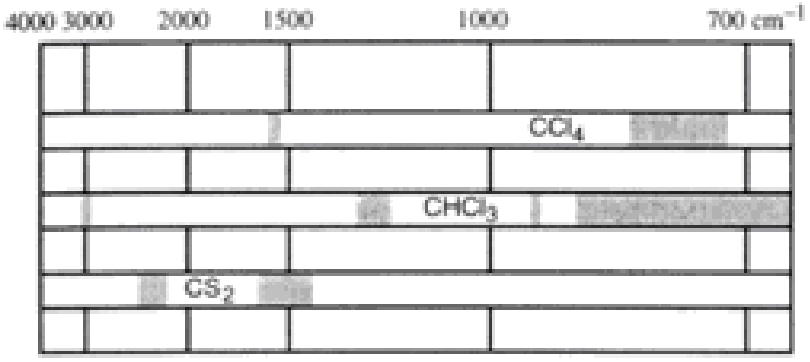
- Méthode de la pastille : on broie le solide avec un dispersif solide (KBr, KCl, CsCl…). On obtient une pastille transparente qu'on place sur le faisceau infrarouge.

b- Matériaux, solvants et dispersifs couramment utilisés en infrarouge
Les matériaux les plus courants sont :

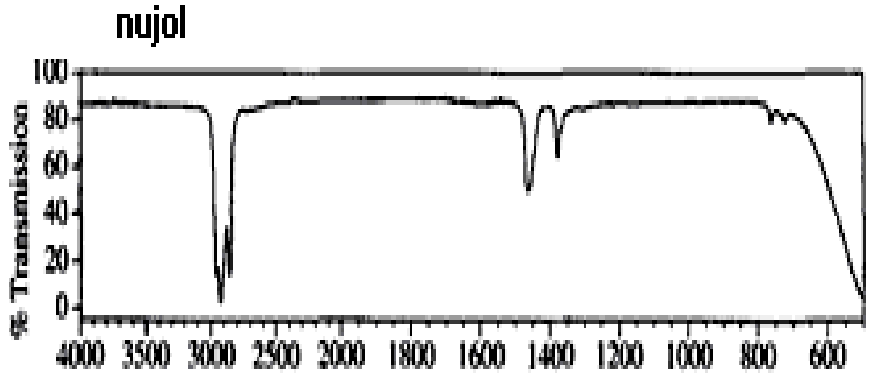
NaCl, transparent jusqu'à 600 cm^{-1}
KBr, transparent jusqu'à 300 cm^{-1} } très hygroscopiques

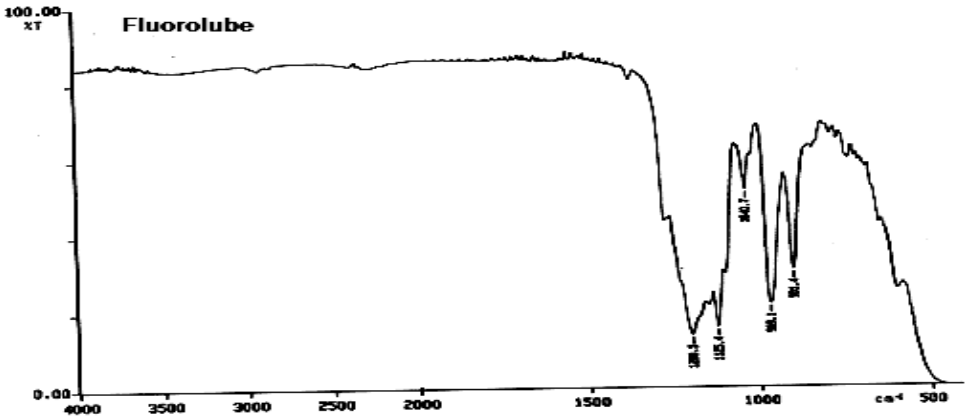
CsI, transparent jusqu'à 200 cm^{-1}
CaF_2, transparent jusqu'à 1100 cm^{-1}, insoluble dans l'eau.

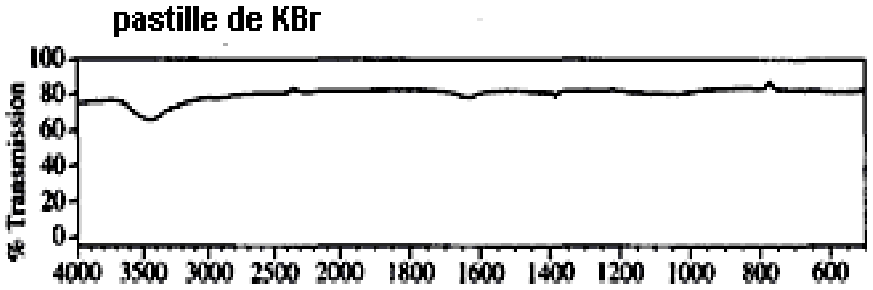
Les solvants doivent être transparents dans la zone d'étude. Ils ne peuvent donc pas être utilisés dans les zones où leur absorbance est importante (zones noires) :



Les échantillons à l'état solide sont broyés dans des dispersifs. Voici les spectres IR des deux dispersifs les plus utilisés :

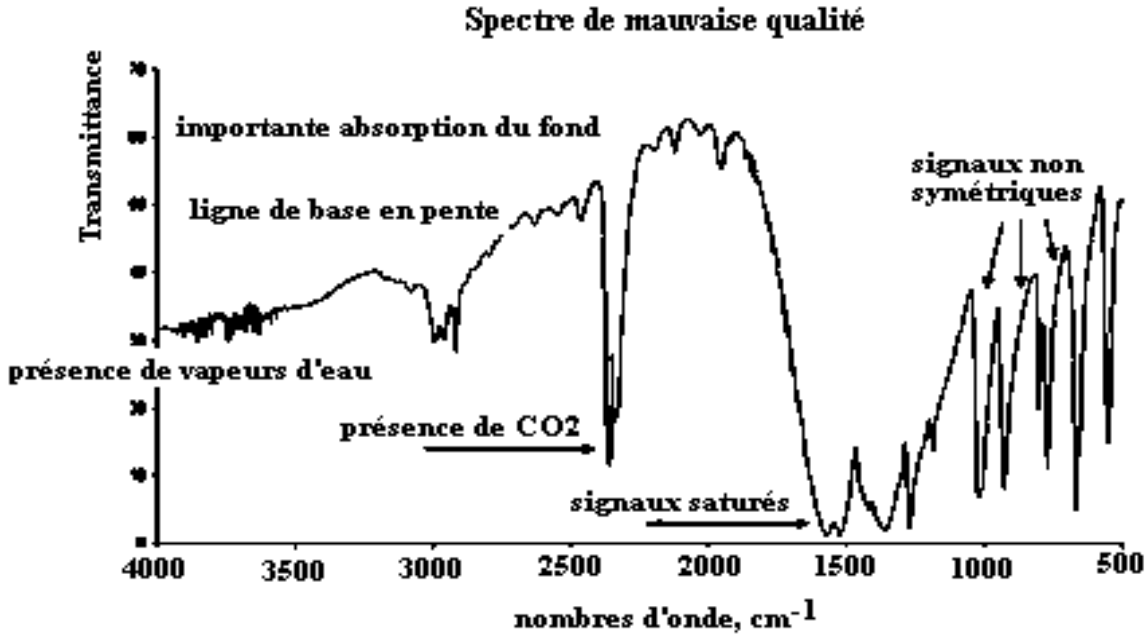


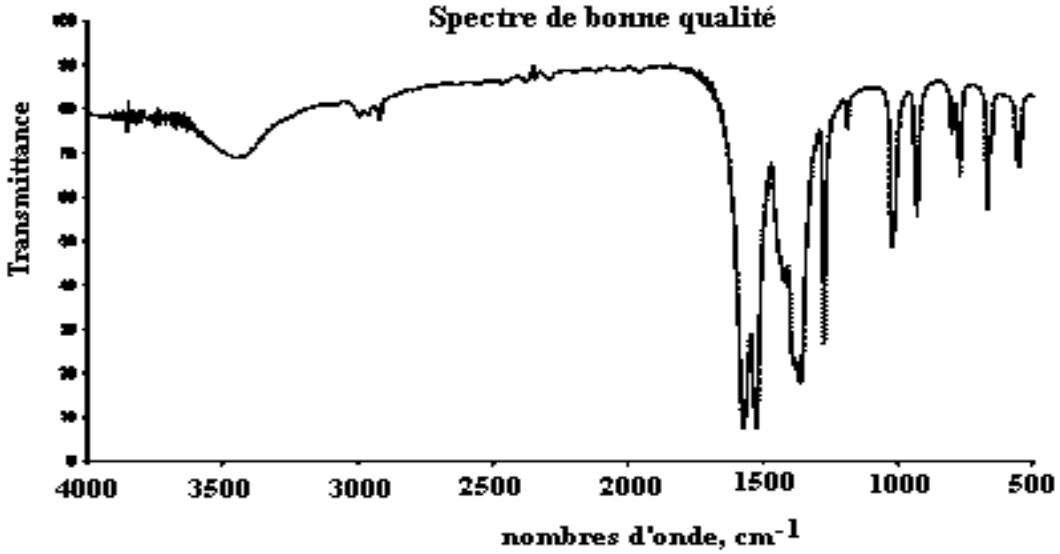




IV.3- Qualité des spectres enregistrés

On donne les spectres IR d'un solide en pastille. Avec une pastille de mauvaise qualité, une partie de l'information est perdue.





MANIPULATION II

CARACTERISATION DES LIAISONS HYDROGENE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La manipulation II consiste à :
- se familiariser avec les techniques d'échantillonnage les plus courantes des composés dans différents états physiques.

- caractériser la nature de la liaison hydrogène dans des composés tels que alcools et phénols. On étudie alors l'effet de la dilution sur les vibrations de valence des groupements OH, groupements intervenant directement dans la liaison hydrogène.

.

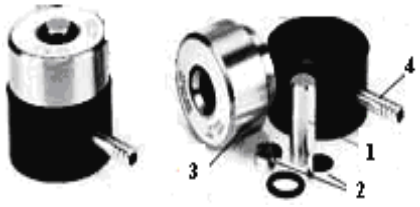
A- Echantionnage

a - Préparation d'une pastille (Etat solide)

La préparation d'une pastille nécessite le matériel suivant :
- un moule à pastiller appelé aussi pastilleuse
- une presse hydraulique
- un mortier en Agathe
- une spatule.

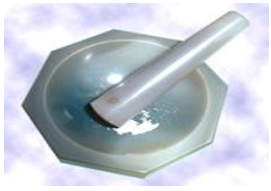
KBr en poudre est le dispersif le plus couramment utilisé. Il est transparent jusqu'à 300 cm^{-1}.

La pastilleuse préalablement nettoyée est assemblée : le cylindre **3** est placé sur son socle et une pastille métallique **2** est introduite avec la face polie vers le haut :



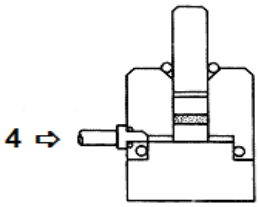
1 Piston
2 Pastilles métalliques
3 Cylindre
4 Branchement du vide

On broie 100 mg de KBr dans un mortier en Agathe. On ajoute 1 à 2 mg de la substance à analyser et broie finement le mélange :



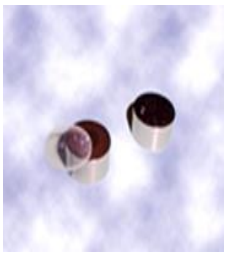
On place, d'une manière homogène, la poudre ainsi obtenue dans la pastilleuse montée comme indiqué plus haut :

La deuxième pastille métallique **2** est posée sur la poudre avec la face polie vers le bas. On ajoute enfin le piston **1**. On réalise ainsi un assemblage de la pastilleuse comme indiqué :



Avant de compresser la poudre pour fabriquer une pastille, on fait le vide à partir de la connexion latérale **4** puis on met l'ensemble sous une pression de 8 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique comme on le voit sur la figure suivante :

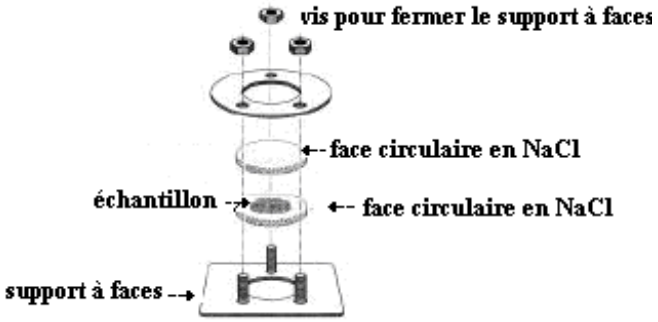
La formation de la pastille de KBr prend environ 5 minutes. Au bout de ce temps, on extrait la pastille de la pastilleuse à l'aide d'une bague d'extraction :



On la place dans un support adapté au spectromètre :

b- Préparation d'une suspension ou méthode du film.

- Etat solide:Dans un mortier en Agathe, broyer finement 1 à 2 mg du composé avec 1 ou 2 gouttes de nujol. A l'aide d'une spatule, disposer la pâte obtenue entre deux lames de NaCl en étalant correctement de façon à obtenir un film très mince .
- Etat liquide : Placer 1 goutte du liquide entre 2 faces de NaCl.



B- Caractérisation des liaisons hydrogène par spectroscopie infrarouge

I- Généralités sur la liaison hydrogène

I.1- Définition

La liaison hydrogène est une interaction de type donneur-accepteur entre l'hydrogène lié à un hétéroatome A et la paire libre d'un atome B fortement électronégatif.
On la représente en général de la façon suivante : **A-H……B**

Le plus souvent, l'atome électronégatif B est l'un des atomes suivants : O, S, N, X (halogène).

I.2- Types de liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène peuvent se former essentiellement de deux façons différentes:

- Entre molécules distinctes : liaison intermoléculaire.
- Au sein d'une même molécule : liaison intramoléculaire.

II- Caractérisation des liaisons hydrogène

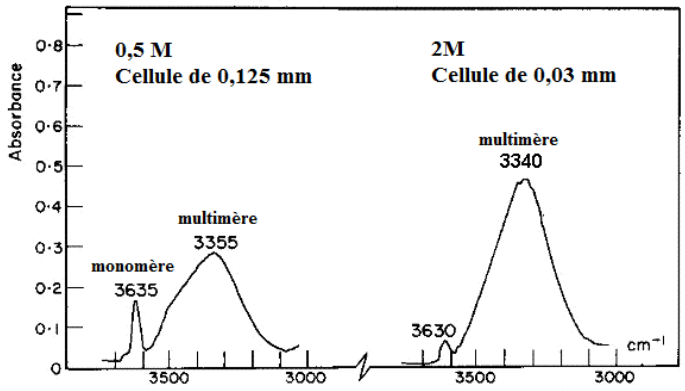
La spectroscopie infrarouge est une très bonne technique pour caractériser la nature de la liaison hydrogène dans un composé donné. Par rapport à un vibrateur A-H libre (non engagé dans une liaison hydrogène), la formation d'une liaison hydrogène entraîne :
- une diminution de la fréquence de la vibration de valence ν_{AH} qui correspondrait à une diminution de la constante de force du vibrateur A-H (affaiblissement de la liaison A-H).
- un élargissement important de la bande d'absorption.

L'étude de la liaison hydrogène se fait en solution.
- Liaison hydrogène intermoléculaire :

Dans un solvant inerte (CCl_4, C_6H_{14},…), une molécule susceptible de s'associer peut se présenter sous forme de monomère (molécule libre) ou participer à la formation de dimères (deux molécules associées), trimères (trois molécules associées),…, polymères (une chaîne de molécules associées).
Pour mettre en évidence l'existence de bandes "libres" (correspondant aux monomères) et les bandes "associées", il suffit de modifier la concentration (effet de dilution). Une dilution entraîne une

augmentation du nombre de molécules de monomères donc une augmentation de l'intensité de la bande "libre" et une forte diminution de l'intensité de la bande "associée".

Un exemple est donné pour une molécule contenant un groupement OH :



- Liaison hydrogène intramoléculaire :
L'aspect du spectre infrarouge ne dépend pas de la nature des molécules environnantes donc la bande reste inchangée par effet de la dilution.

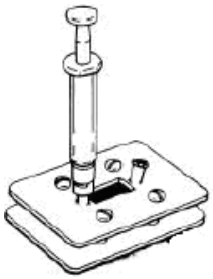
III- Manipulation

La manipulation consiste à caractériser la nature de la liaison hydrogène dans des composés tels que alcools et phénols. On étudie alors l'effet de la dilution sur les vibrations de valence des groupements OH, groupements intervenant directement dans la liaison hydrogène.

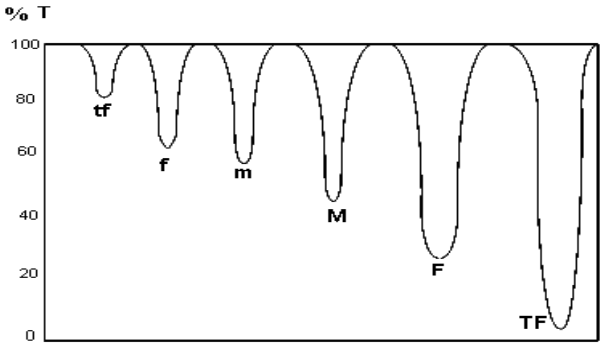
III.1- Etude d'un alcool

a- Enregistrer le spectre IR de l'alcool à l'état liquide entre 4000 et 2000 cm^{-1} en utilisant la technique du film : on place 1 goutte du liquide entre 2 faces de NaCl.

b- Enregistrer ensuite, dans la même région spectrale, le spectre du même composé en solution dans le tétrachlorure de carbone à deux concentrations différentes. L'alcool dilué sera analysé dans une cellule à fenêtres de chlorure de sodium : il est introduit à l'aide d'une seringue adaptable dans une cuve fermée d'épaisseur e :



c - Grouper dans un tableau les nombres d'onde des bandes observées dans la région d'étude en indiquant leurs intensités relatives (très forte : TF, forte : F, moyenne à forte : M, moyenne : m, faible : f, très faible : tf, épaulement : ep) :



d- Attribuer dans la région 4000-2000 cm^{-1}, en vous aidant des tables caractéristiques des fréquences de vibration en infrarouge, les bandes fondamentales aux vibrations correspondantes.

e - Quel est le type de liaison hydrogène dans cet alcool ? Justifier.

III.2- Etude d'une phénol

On étudie les spectres IR d'une phénol substituée.

a- Enregistrer le spectre IR du dispersif (KBr) puis celui d'une pastille du produit dans le KBr.

b-Enregistrer les spectres IR dans la région 4000-2000 cm^{-1} de deux solutions de phénol dans CCl_4 à deux concentrations différentes.

c- Grouper dans un tableau les fréquences des bandes observées dans la région d'étude en indiquant leurs intensités relatives.

d- Attribuer les bandes fondamentales aux vibrations correspondantes.

e- Que pouvez-vous conclure quant à la nature de la liaison hydrogène dans cette phénol ? Justifier.

IMPORTANT - RECOMMANDATIONS

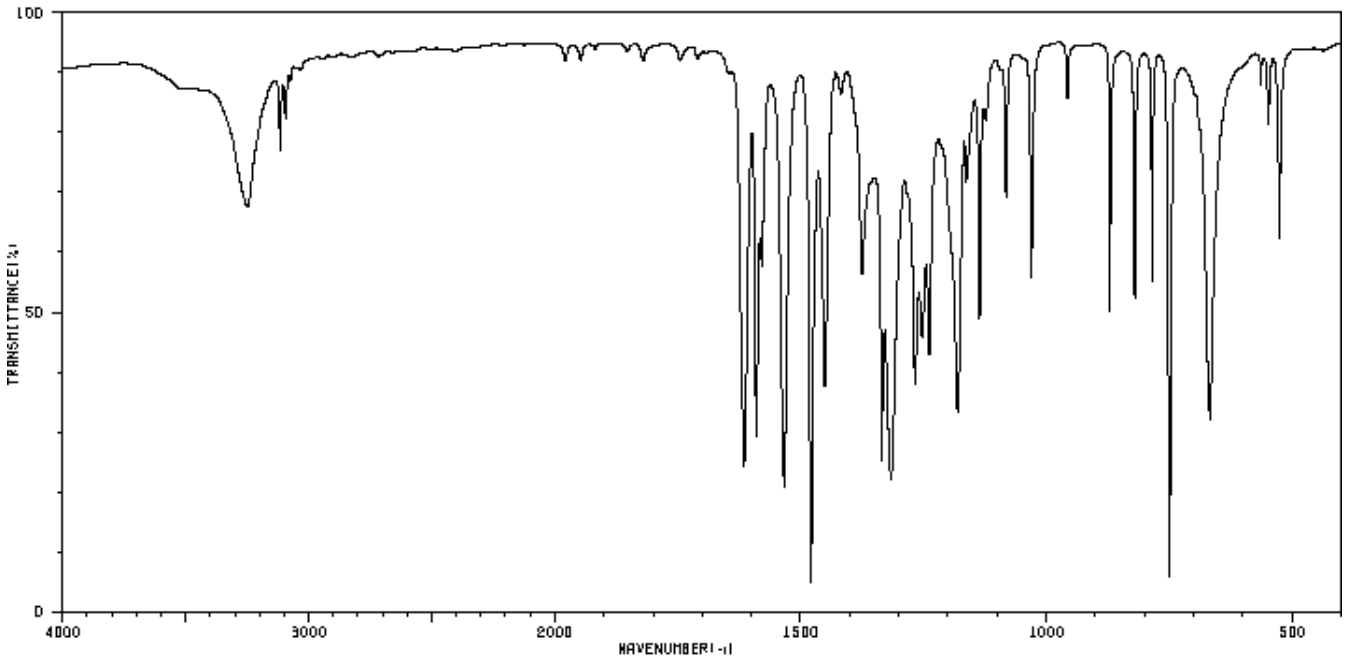
☞ Les substances à analyser doivent être anhydres.

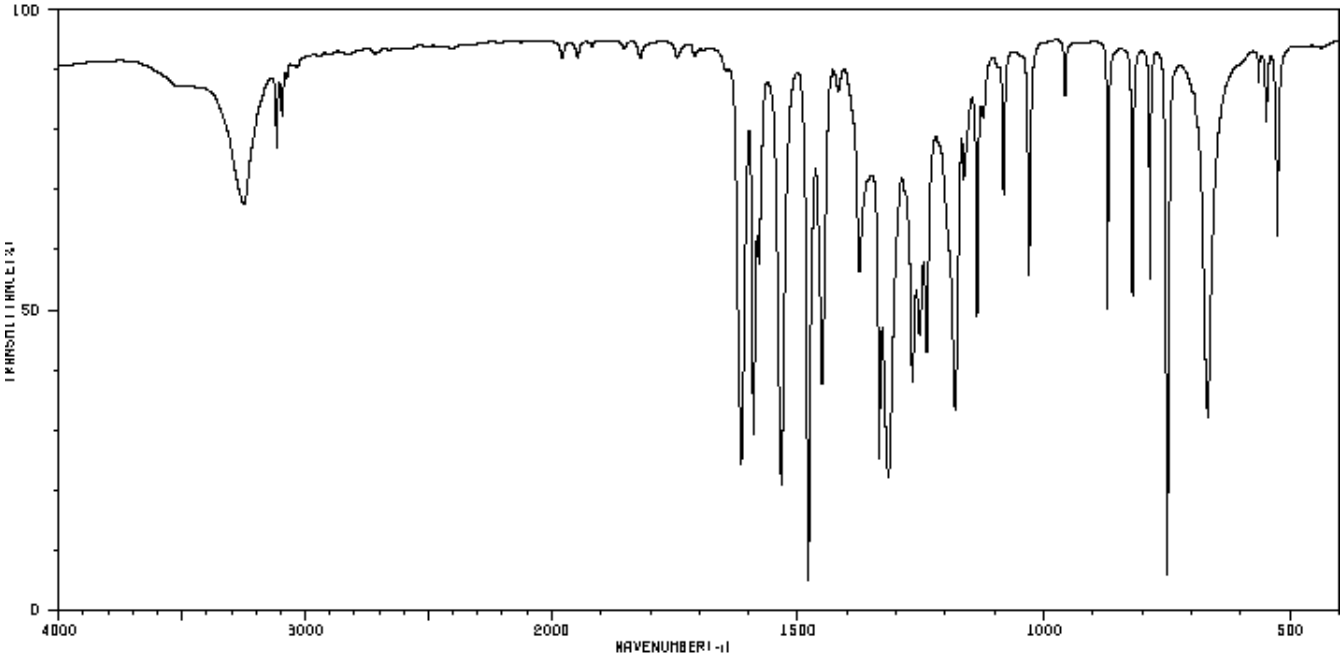
☞ Le bromure de potassium est un composé très hygroscopique. Le mortier et la pastilleuse doivent être bien secs et le broyage doit se faire rapidement.

☞ Après chaque utilisation, il faudra bien nettoyer toutes les parties métalliques de la pastilleuse ainsi que le mortier en Agathe.

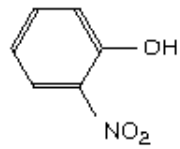
☞ Des précautions particulières doivent être prises dans la manipulation des lames et des cellules constituées par des cristaux d'halogénures alcalins (en général, chlorure de sodium ou bromure de potassium) car ces composés sont très hygroscopiques. On doit éviter le contact des doigts sur les surfaces optiques.

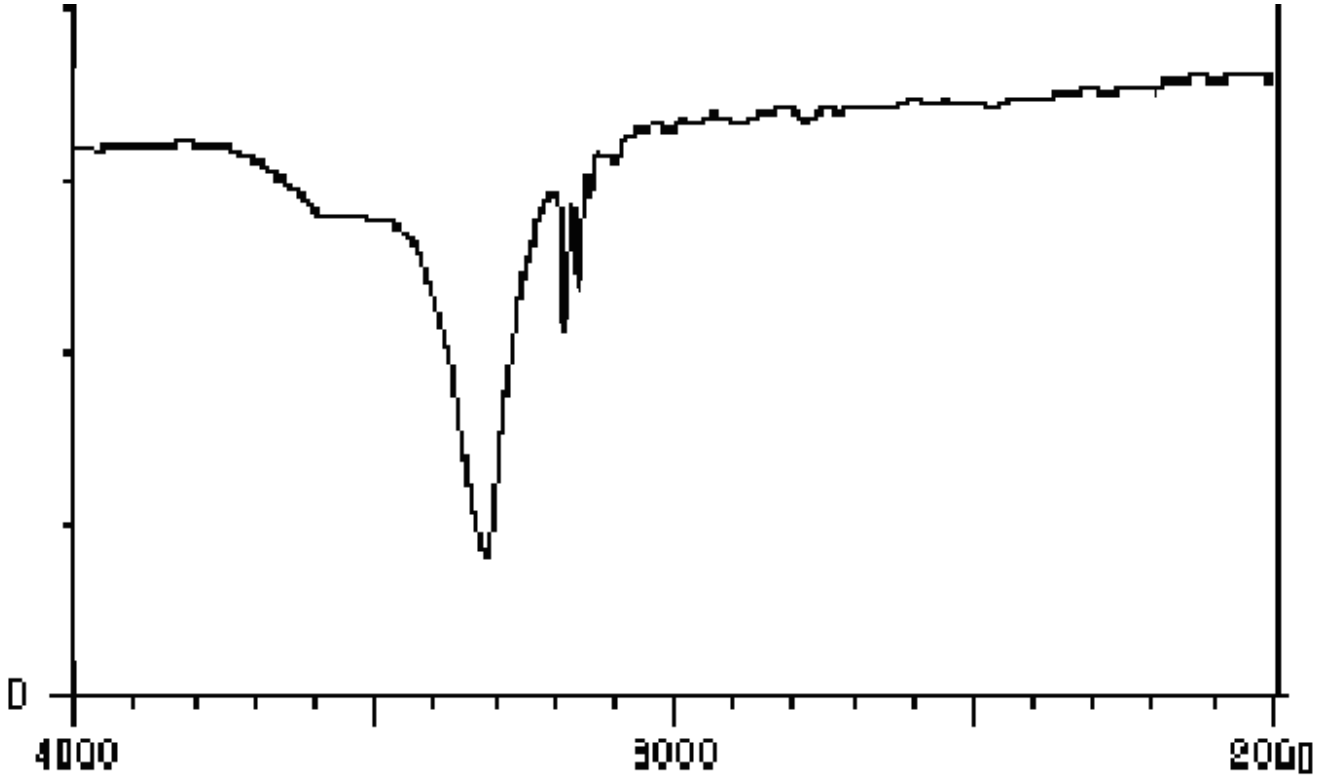
☞ Après chaque utilisation, il faudra bien nettoyer les lames et les cellules utilisées. Ne jamais rincer les lames ou les cellules avec de l'eau. Utiliser de l'alcool anhydre.


100
50
0
TRANSMITTANCE[%]
4000
3000
2000
1500
1000
500
WAVENUMBER[-1]



3249	64	1533	20	1267	36	1082	66	667	30
3116	74	1479	4	1254	44	1030	53	565	84
3095	79	1451	36	1239	41	957	61	549	79
3074	84	1418	84	1181	32	871	47	526	60
1615	23	1376	53	1164	68	821	50		
1590	28	1335	29	1136	47	785	59		
1579	66	1317	21	1123	79	750	6		

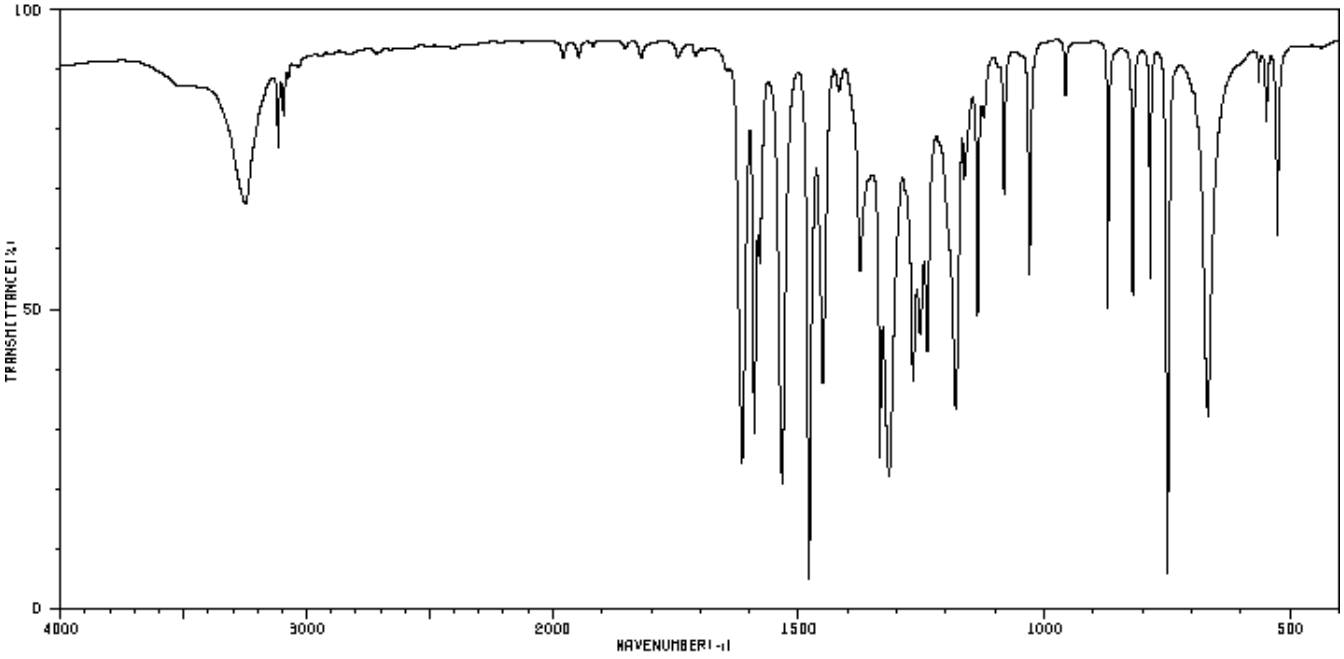




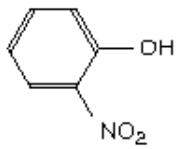
HIT-NO=2103	SCORE= ( )	SDBS-NO=2650	IR-NIDA-08574 : KBR DISC

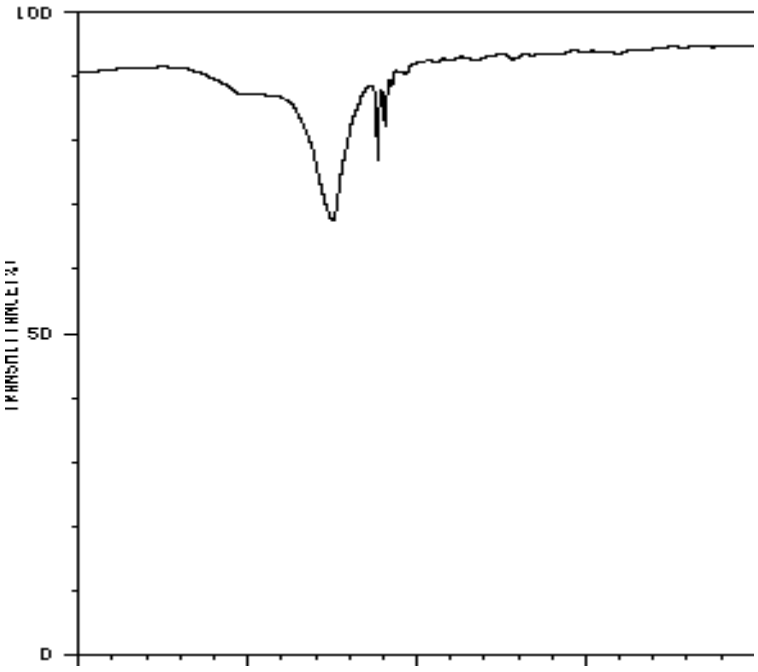
O-NITROPHENOL

$C_6H_5NO_3$



3249	64	1633	20	1267	36	1082	66	667	30
3116	74	1479	4	1254	44	1030	53	565	84
3095	79	1451	36	1239	41	957	61	549	79
3074	84	1418	84	1181	32	871	47	526	60
1615	23	1376	53	1164	68	821	50		
1590	28	1335	29	1136	47	785	59		
1579	66	1317	21	1123	79	760	6		





……
……
……
……
……
……
……
……

4 - Détermination de la concentration de la solution X:

a – Encadrement de la valeur de la concentration C_{X1}:

……

b – Absorbance de la solution X_1 : A_{X1} =

Valeur de C_{X1}= ……..

Est- elle en accord avec les résultats du a - ?

……

c- Détermination de la concentration C_X de la solution X:

……
……
……
……
……
……
……
……
……
……