

Spectroscopie vibrationnelle

I. Introduction

Lorsqu'une molécule est soumise à une **radiation infrarouge** elle se met à vibrer (modification des distances interatomiques et modification des angles). La lumière infrarouge est absorbée quand le moment dipolaire oscillant (par suite d'une vibration moléculaire). L'énergie de la plupart des vibrations moléculaires correspond avec celle de la région de **l'infrarouge dans la gamme de 10-13000 cm⁻¹** du spectre électromagnétique.

Dans le domaine de l'infrarouge, l'énergie des photons modifie à la fois E_{rot} et E_{vib} (La molécule correspond alors à un rotateur-oscillant). On est en présence d'un spectre de rotation-vibration)

II. Vibration d'une molécule diatomique

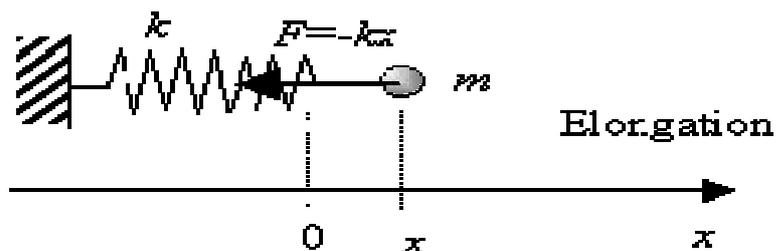
■ Zoologie de vibrations - groupes CX₂

élongation symétrique	élongation antisymétrique	torsion	hochement	cisaillement	rotation plane
symmetric stretching	asymmetric stretching	twisting	wagging	scissoring	rocking

Types de vibrations

Pour l'étude des vibrations moléculaires, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique. On considère que la molécule diatomique est formée de 2 atomes reliés entre eux par un ressort (liaison). L'oscillation est décrite par une fonction sinusoïdale.

- L'oscillateur harmonique en mécanique classique



Lorsqu'un corps de masse m est fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur k , le déplacement de ce corps de x par rapport à la position d'équilibre est:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m} x = 0$$

Equation du mouvement

La solution de l'équation du mouvement est: $x = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{2\pi}{T} \quad \Rightarrow T = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$\Rightarrow v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

L'énergie potentielle est:

$$F = -\frac{\partial E_p}{\partial x} \Rightarrow E_p = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} kx_0^2 \cos^2 \omega t \text{ pour } \varphi = 0$$

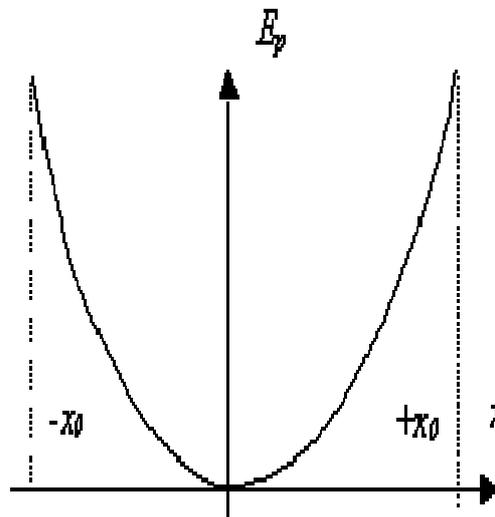
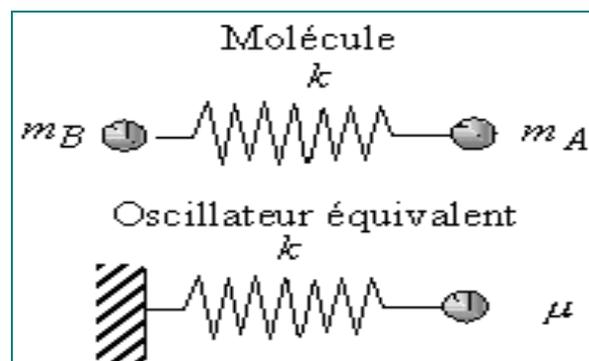


Figure 1 : L'énergie potentielle en fonction de l'élongation

- L'approximation harmonique en mécanique classique des Vibrations des molécules diatomiques:

La molécule diatomique correspond à un oscillateur harmonique



μ : La masse réduite de la molécule $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

La fréquence d'oscillation est $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Le nombre d'onde est: $\bar{\omega} [cm^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Il dépend de la masse réduite et de la constante de la force de la liaison.

Tableau 1 : Effet de la constante k sur $\bar{\omega}$

Liaison	$\equiv C-H$	$= C-H$	$-C-H$
$\bar{\omega}$ (cm ⁻¹)	3300	3100	2900
k (N.m ⁻¹)	593	523	458

Tableau 2 : Effet de μ sur $\bar{\omega}$

Liaison	C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
$\bar{\omega}$ (cm ⁻¹)	3000	1200	1100	800	550	500
μ (g)	0.923	6.000	6.857	8.968	10.43	10.96

L'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique est :

$$E_p = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$$

r_0 est la distance internucléaire à l'équilibre.

r est la distance entre les deux atomes après la vibration.

En réalité, une meilleure approximation de l'énergie potentielle d'une molécule diatomique est la fonction de Morse :

$$E(r) = k \left(1 - e^{-\beta (r - r_0)} \right)^2$$

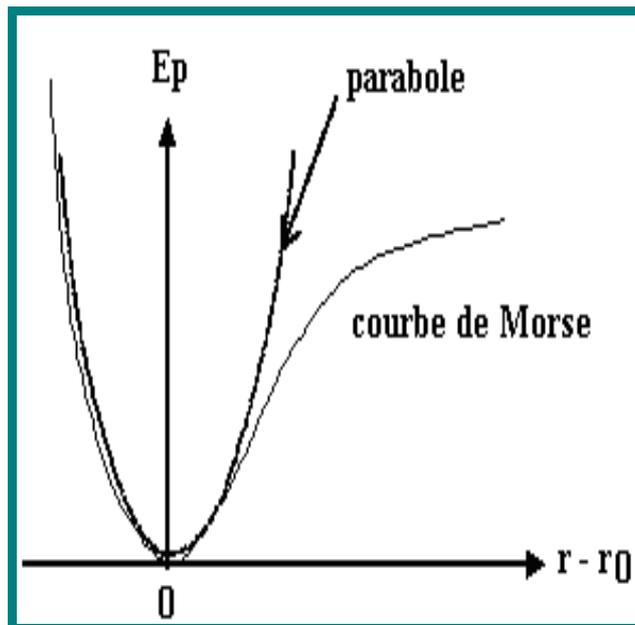


Figure 2 : L'énergie potentielle d'une molécule diatomique

Au voisinage de r_0 L'énergie potentielle est : $E(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$

La courbe de l'énergie potentielle est assimilée à la parabole de l'oscillateur harmonique pour des vibrations de faibles amplitudes.

- L'approximation harmonique en mécanique quantique des Vibrations des molécules diatomiques:

La résolution de L'équation de Schrödinger conduit à des énergies

$$E_v = h\omega(v + 1/2) \text{ en s}^{-1} \text{ ou } \frac{E_v}{hc} = (v + 1/2)\bar{\nu} \text{ en cm}^{-1}.$$

v : Le nombre quantique de vibration ($v=0,1,2,\dots$). ν : La fréquence de vibration en mécanique classique.

Les niveaux de vibration sont équidistants $\Delta E_v = \text{constante} = h\nu$

- Règles de sélection

Les transitions permises vérifiées $\Delta v = \pm 1$. Ces transitions s'accompagnent de vibration de moment dipolaire au cours du mouvement de vibration.

- Modèle de l'oscillateur anharmonique

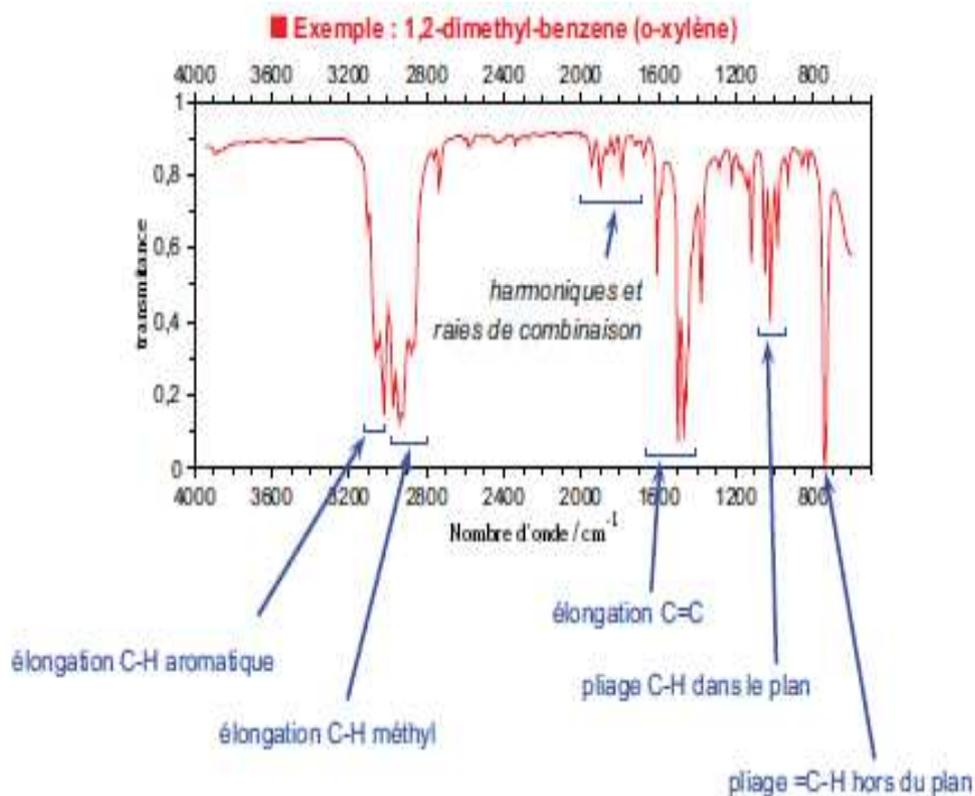
L'énergie potentielle d'un oscillateur anharmonique est :

$$E_p = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \alpha(r - r_0)^3 + \beta(r - r_0)^4 + \dots$$

III.- Interprétation des spectres

Tableau 3 : Des fréquences de vibration de quelques liaisons

Fonction	liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
alcane	C-H (C tétraédrique)	2850–3000	Forte
alcène	C-H (C trigonal)	3010–3100	moyenne
	C=C	1620–1680	variable
alcool	O-H libre	3500–3700	Forte ; fine
	O-H lié	3200–3600	F ; large
aldéhyde	C=O	1650–1730	Forte
	C-H (C trigonal)	2750–2900	moyenne ; 2 pics
cétone	C=O	1650–1730	Forte
acide carboxylique	C=O	1680–1725	Forte
	O-H	2500–3300	F à m ; large
	C-O	1210–1320	Forte
ester	C=O	1700–1740	Forte
	C-O	1000–1300	2 pics ou plus
amine	N-H	3100–3500	m
	N-H	1560–1640	F ou m
amide	N-H	3100–3500	F
	N-H	1560–1640	F ou m
	C=O	1650–1700	



Référence:

1/ Christian J. Ducauze et Douglas N. Rutledge Arlette Baillet-Guffroy
Agro ParisTech Université Paris-Sud XI

2/ Richard Giasson spectroscopie infrarouge.
www.chimie.umontreal.ca/cours/giassonr/partie2.pdf

3/ Exercices spectroscopie infrarouge
http://bts.chimie.encpb.free.fr/11_12/Cours/Gene/Chapitre%2006/TD%20CG_06.pdf.

4/Spectroscopie UV visible et infrarouge
<http://www.sciencesphysiques.info/cours/>

terminale/01-Ondesetmatiere/Chap03E-CorrectionsdexosUVvisibleIR.pdf

5/TP TS-SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
http://d.ruze.free.fr/chtp2013/tp9/tp_infrarouge.htm