

Master Géosciences appliquées (MGSA)

MODULE : Technique d'analyses La spectrométrie infrarouge

A. U. 2019 – 2020

Pr. E.M. EL FALEH

Plan du cours



I – Introduction

II – Spectrométrie infrarouge

A - Cristallochimie

B – Généralités sur la lumière

C – Découverte du rayonnement infrarouge

D – Principe de la spectrométrie infrarouge

III – Application de la spectrométrie infrarouge (argiles du bassin de Bou-Anguer)

I – Introduction

Les techniques de caractérisation physico-chimique des matériaux sont nombreuses. Parmi lesquelles, on cite :

- La diffraction des rayons X ;**
- La spectroscopie infrarouge (IR) ;**
- L'analyse thermique différentielle (ATD) ;**
- L'analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) ;**
- Les densités et la porosité des matériaux ;**
- Le microscope électronique (G. x 100 000) ;**
- La calcimétrie ;**
- Les analyses géochimiques ;**
- La spectrométrie Mössbauer ;**
- ...**

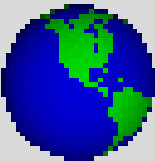
Dans ce cours, seule la technique de la spectroscopie infrarouge sera présentée.

II – Spectrométrie infrarouge

Cette méthode spectroscopique, propre à l'investigation cristallographique, est très utile pour avoir des informations à l'échelle moléculaire. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Elle constitue un sous ensemble de la spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique.

En d'autres termes, la spectrométrie infrarouge permet de connaître les distributions cationiques et anioniques dans les différents sites cristallins des minéraux, tels que les argiles, lorsqu'elles sont simples et pures.

La spectroscopie
L'étude des longueurs d'onde



A - Cristallochimie

La cristallographie est une science qui a pris naissance au début du XXe siècle avec la découverte des rayons X.

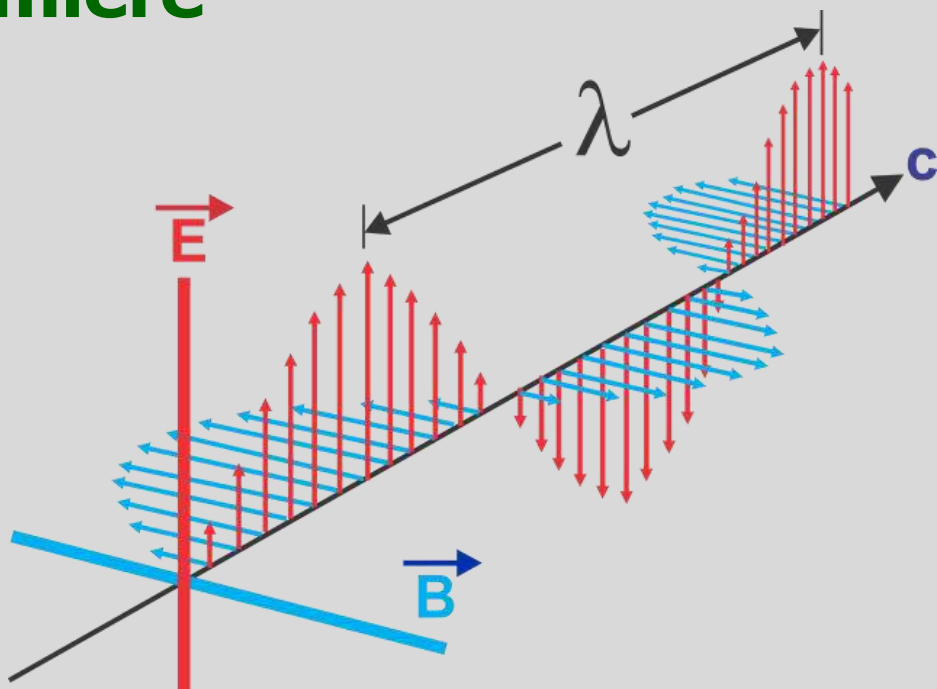
Elle peut être définie comme l'étude des relations existant entre la composition chimique d'un solide, l'arrangement géométrique et les forces de liaison entre les atomes constituant le réseau.

Dans un sens plus large, la cristallographie examine les relations entre les arrangements atomiques (propriétés chimiques) et les propriétés physiques des substances cristallisées. Elle permet donc de définir les propriétés d'une substance en fonction de sa structure.

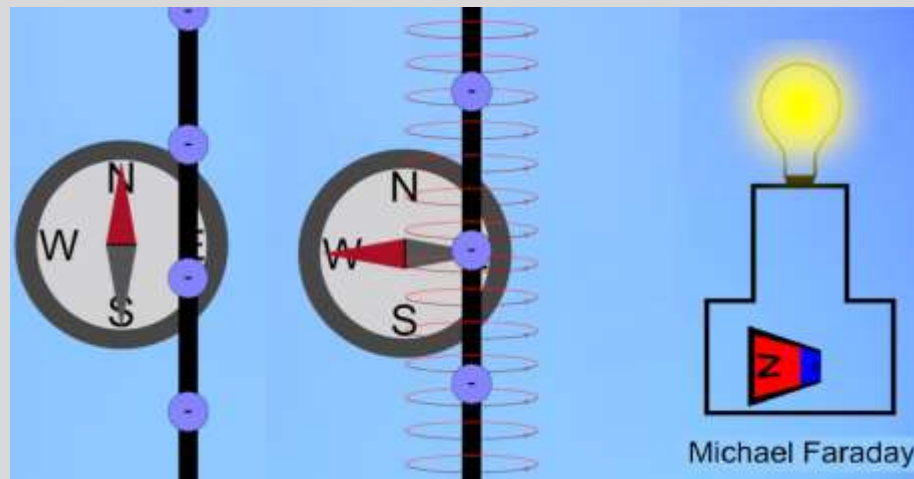
B – Généralités sur la lumière

Une onde électromagnétique est le résultat de la vibration couplée d'un champ électrique et d'un champ magnétique variables dans le temps.

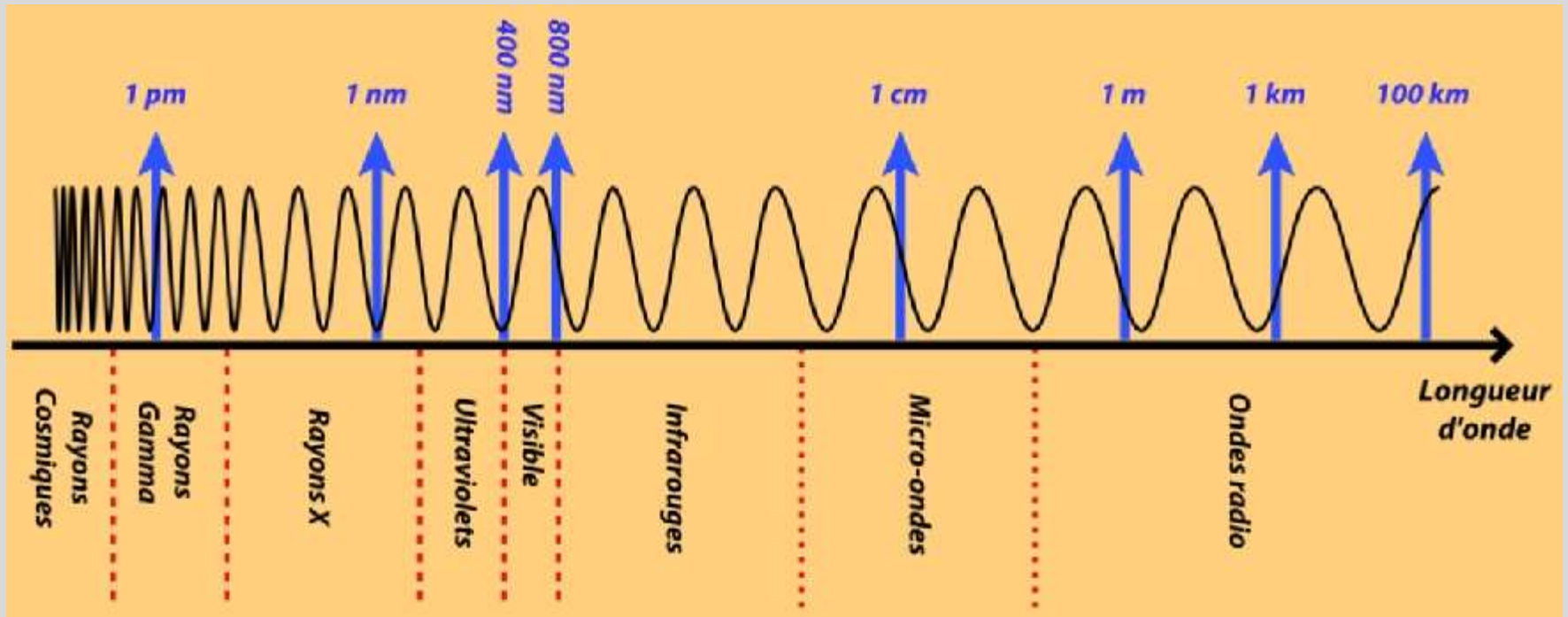
Elle est susceptible de se propager dans l'air comme dans le vide. Elle est capable de transporter des informations.



Onde électromagnétique

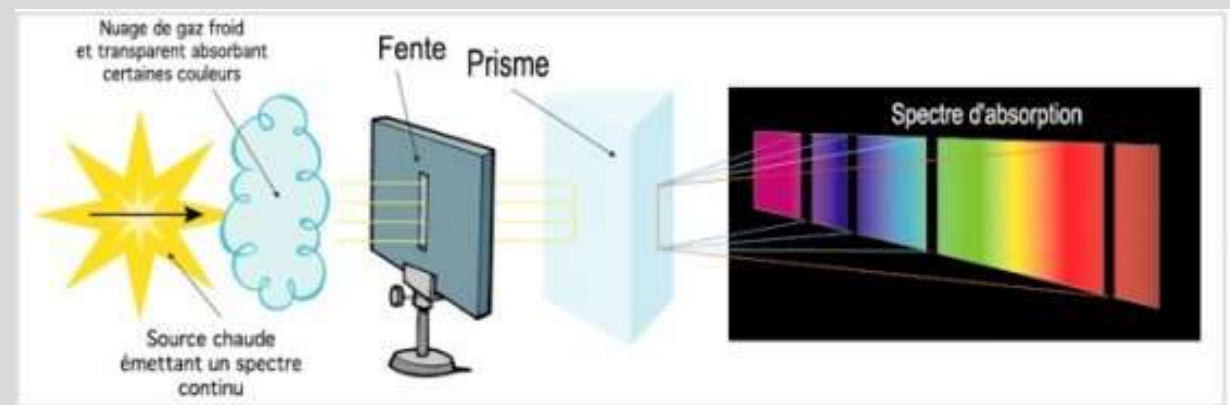
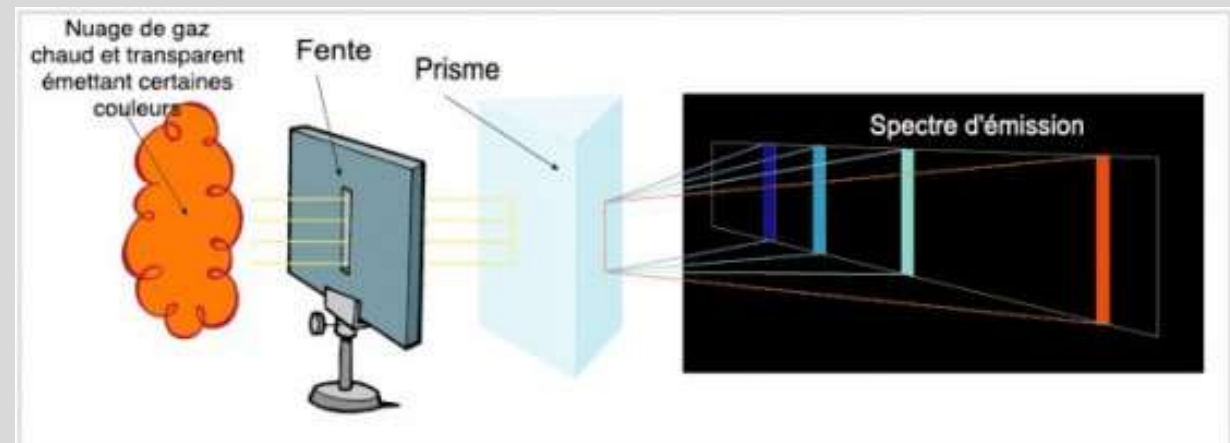
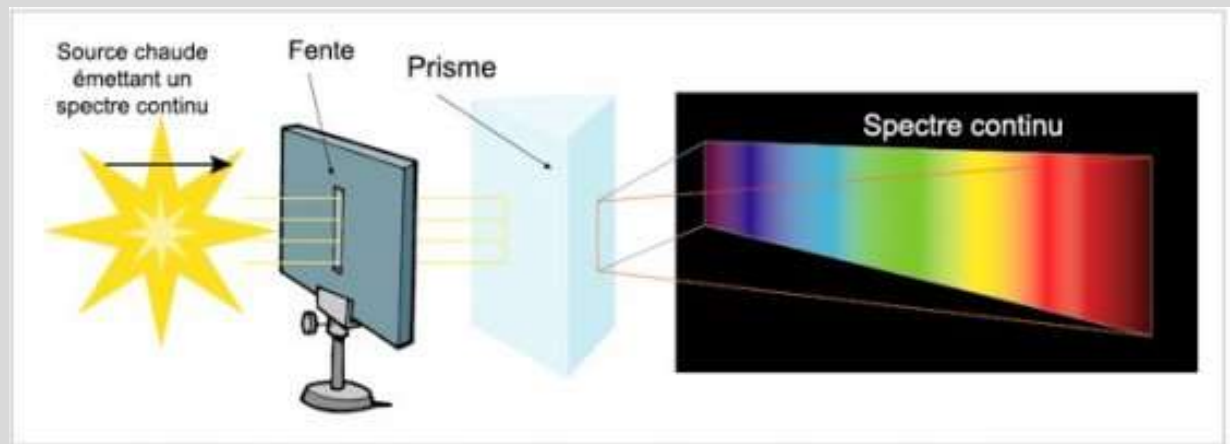


On ne voit pas la lumière : on la **modélise**



Spectre des ondes électromagnétiques

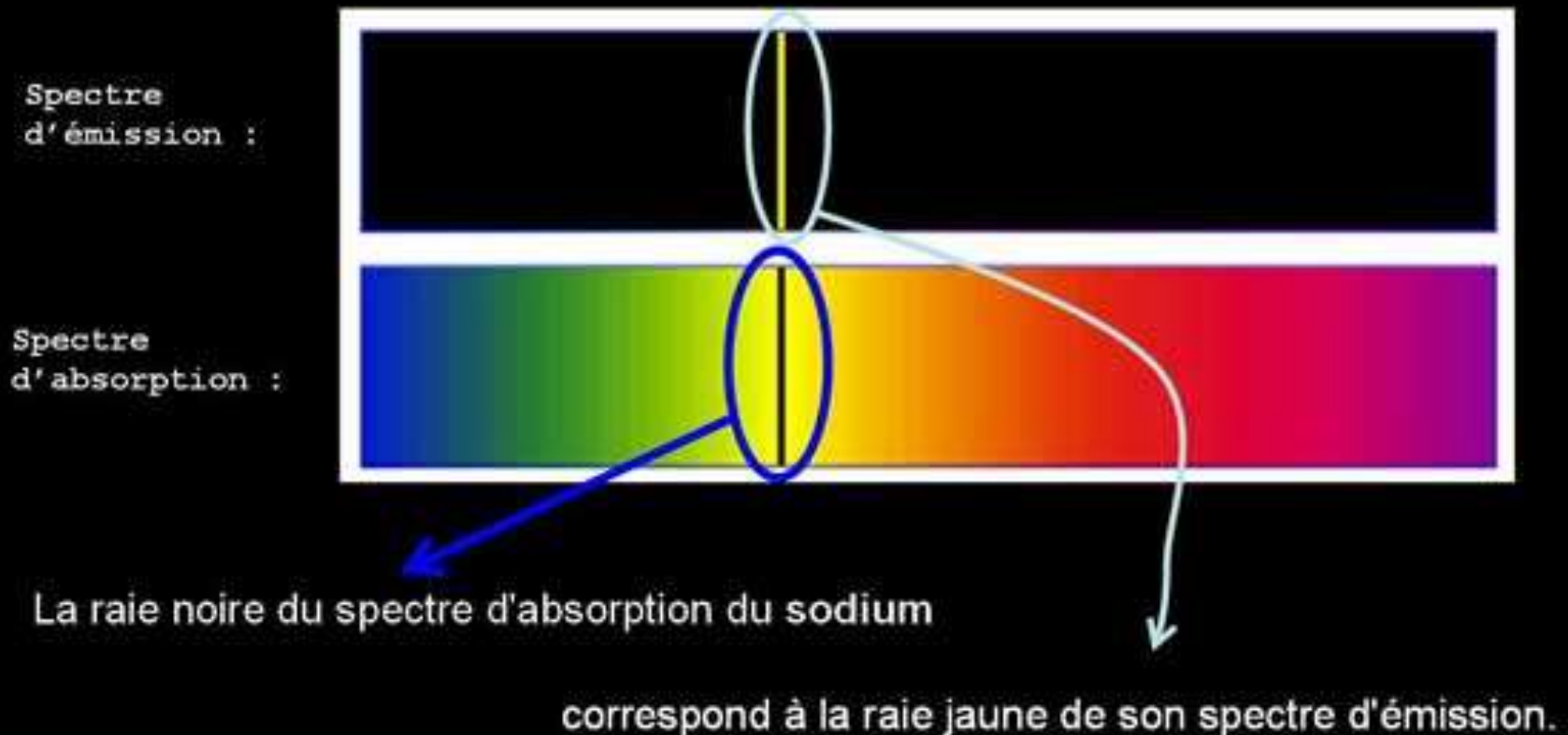
Comment analyser une lumière ?



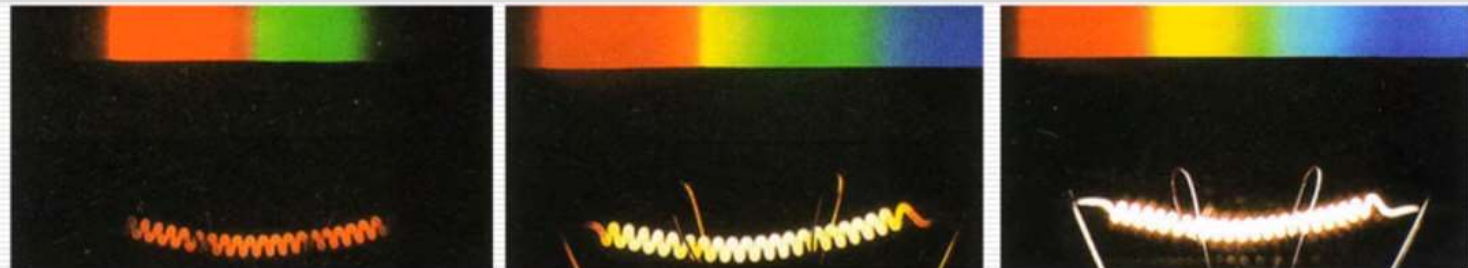
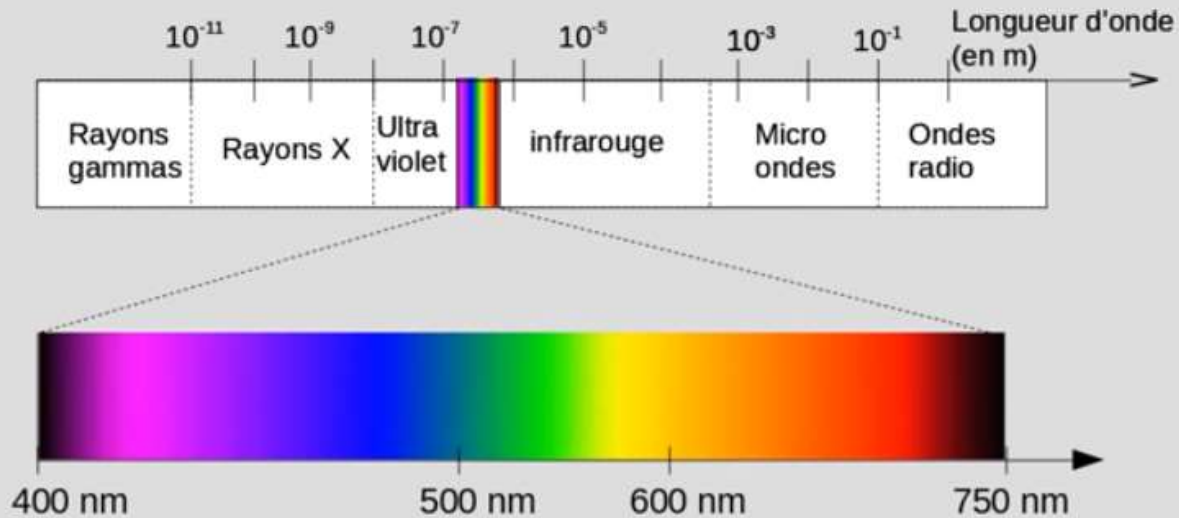
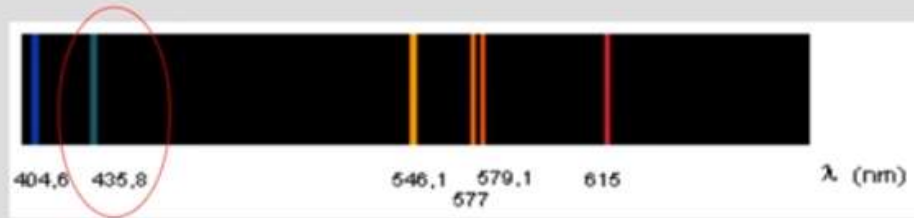
Spectres de raies d'absorption

Les raies d'absorption correspondent aux raies d'émission.

Un élément chimique absorbe les radiations qu'il est capable d'émettre.



Chaque raie est caractérisée par une grandeur appelée longueur d'onde



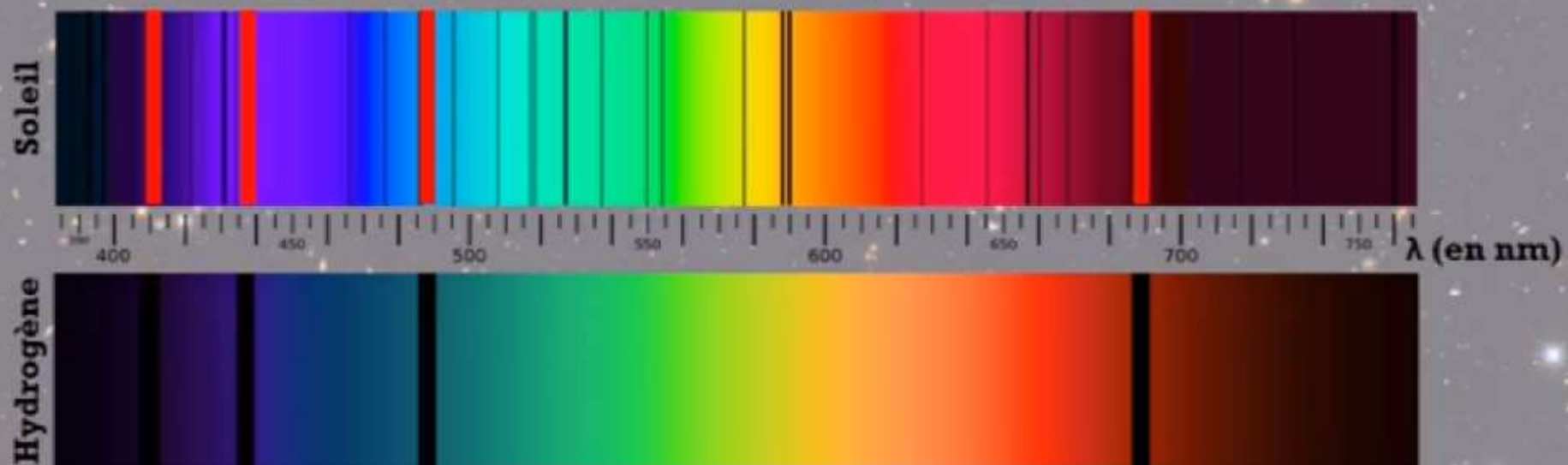
Corps à 2000°C

Corps à 3400°C

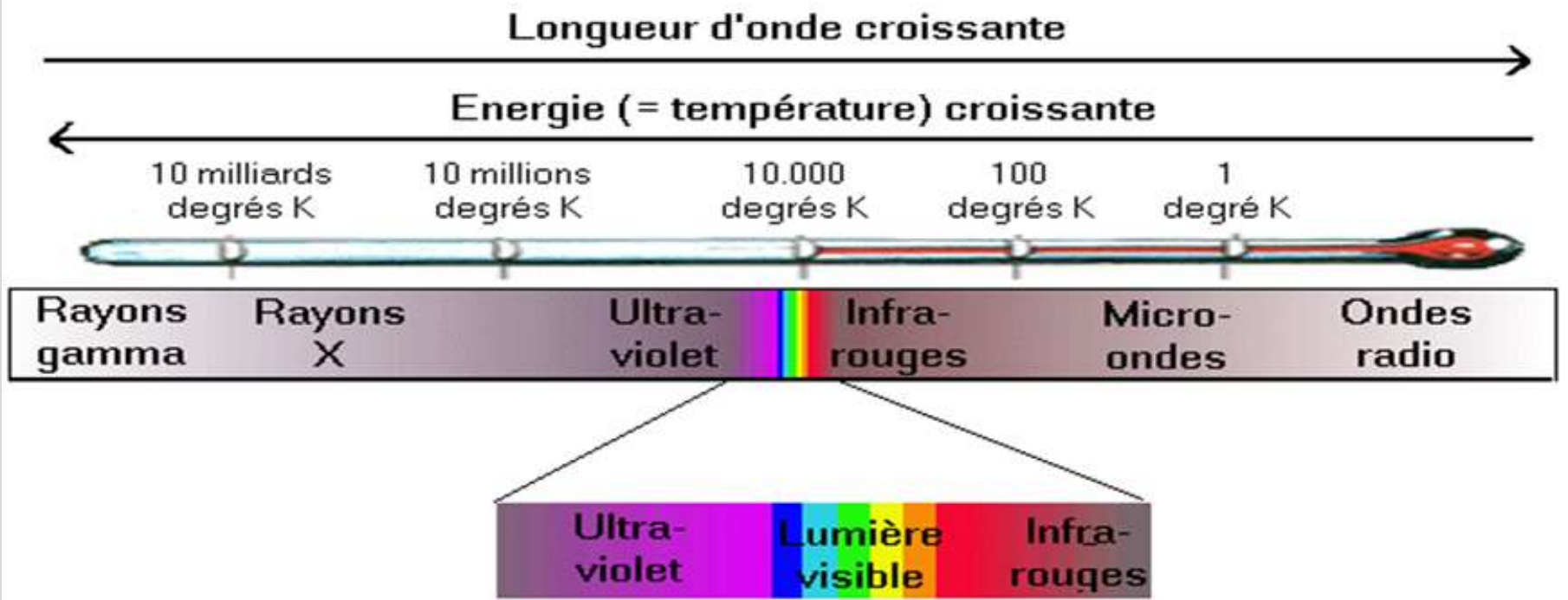
La température augmente

Plus la température d'un corps augmente, plus son spectre s'enrichit en radiations bleues

L'analyse des composants d'un astre



On constate que les raies d'absorption de l'élément hydrogène sont également présentes sur le spectre de raies d'absorption du Soleil : l'étoile comporte de l'hydrogène.



Loi de Wien

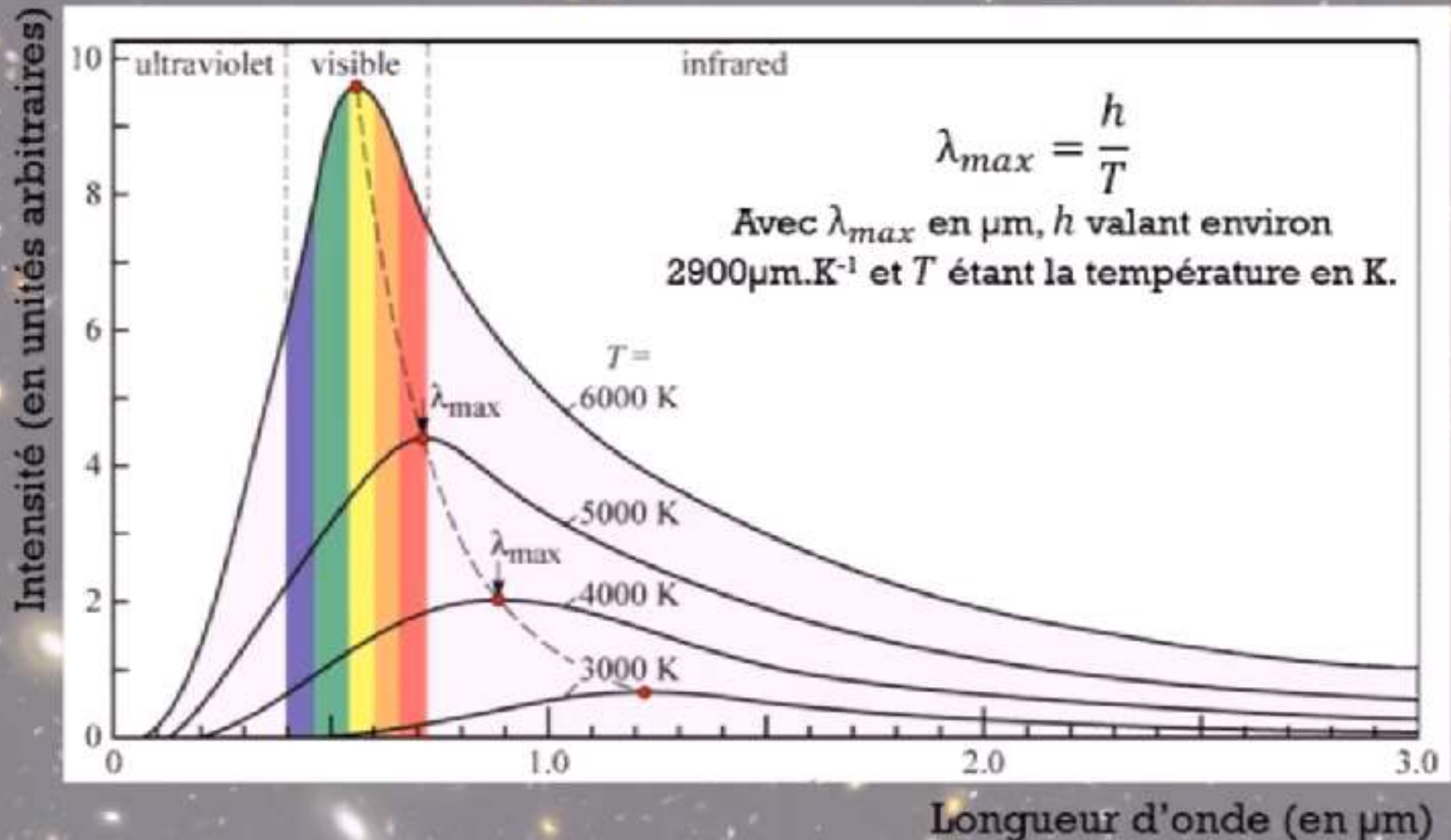


Wien

$$\lambda_{max} \text{ en m} = \frac{2,9 \times 10^{-3}}{T \text{ en Kelvin}}$$

$$T_{\text{Kelvin}} = T_{\text{°C}} + 273$$

La température des astres



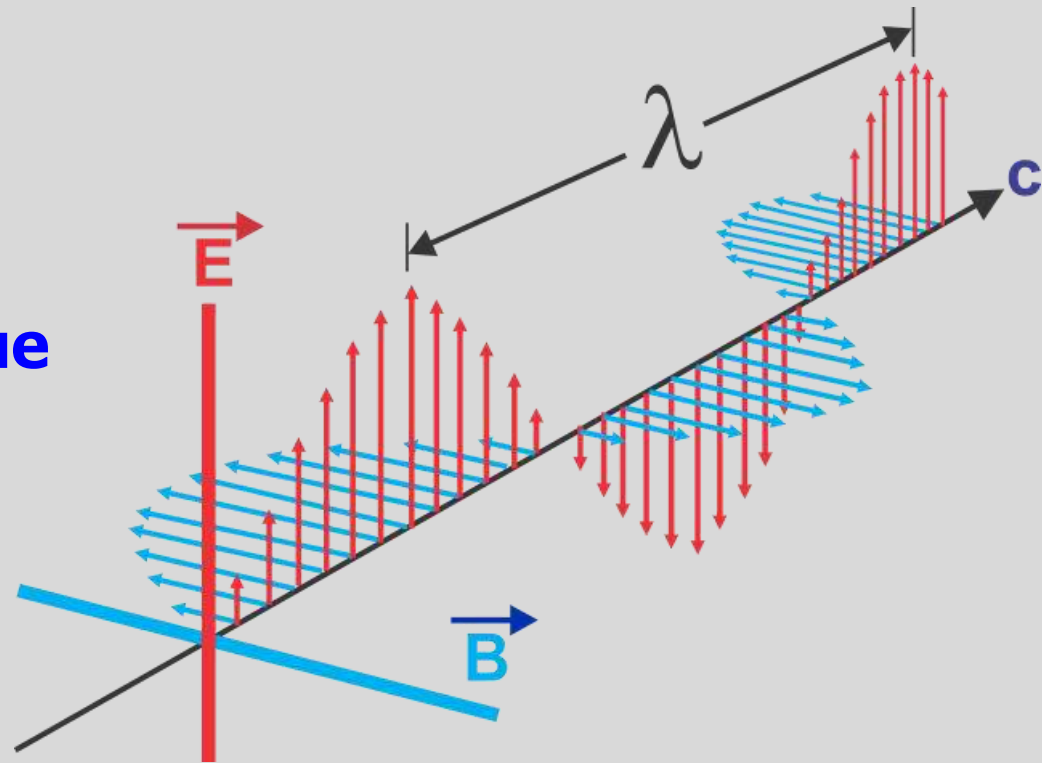
La loi de Wien

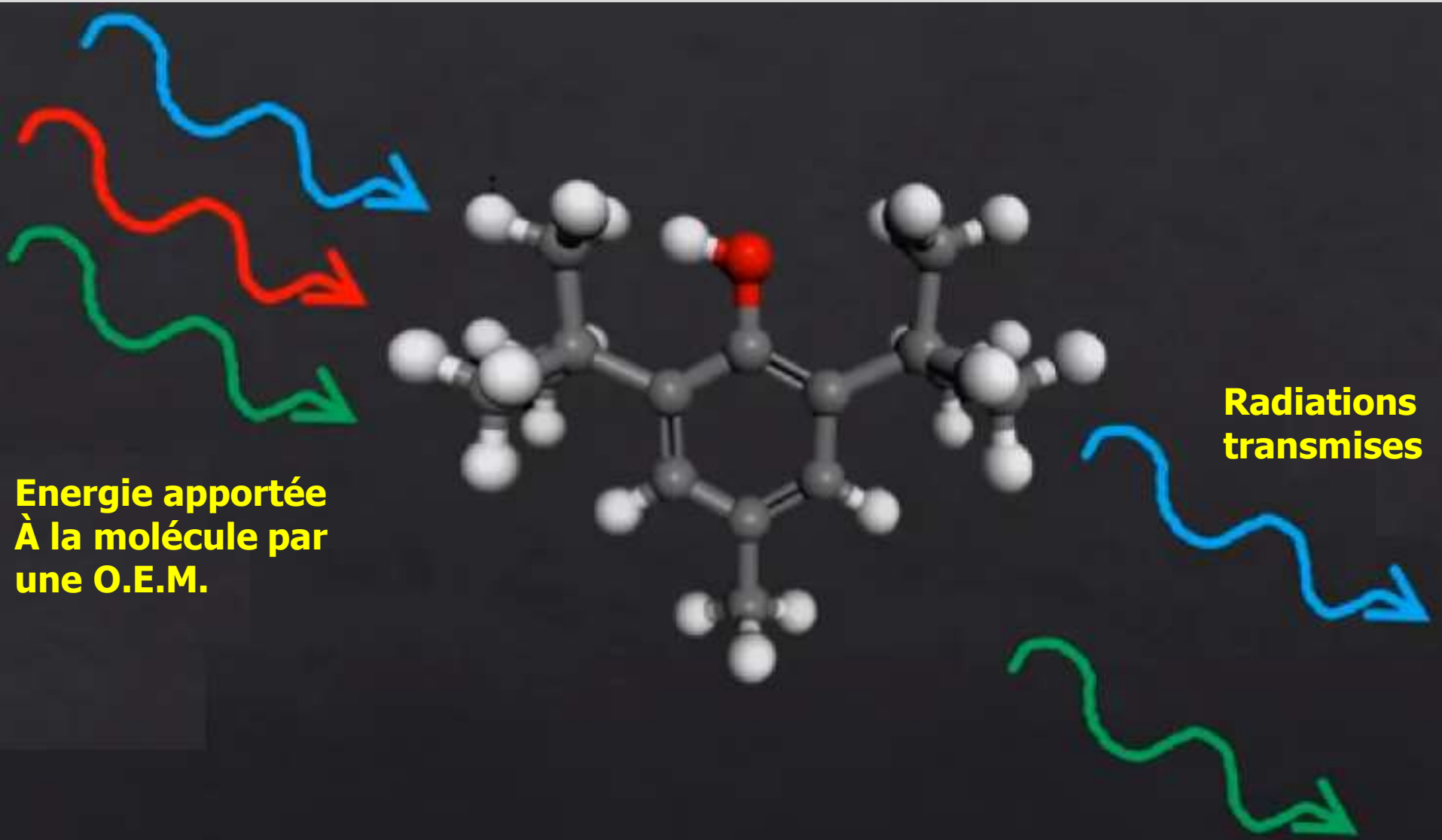
Rappel :

Une onde électromagnétique est le résultat de la vibration couplée d'un champ électrique et d'un champ magnétique variables dans le temps.

Elle est susceptible de se propager dans l'air comme dans le vide. Elle est capable de transporter des informations.

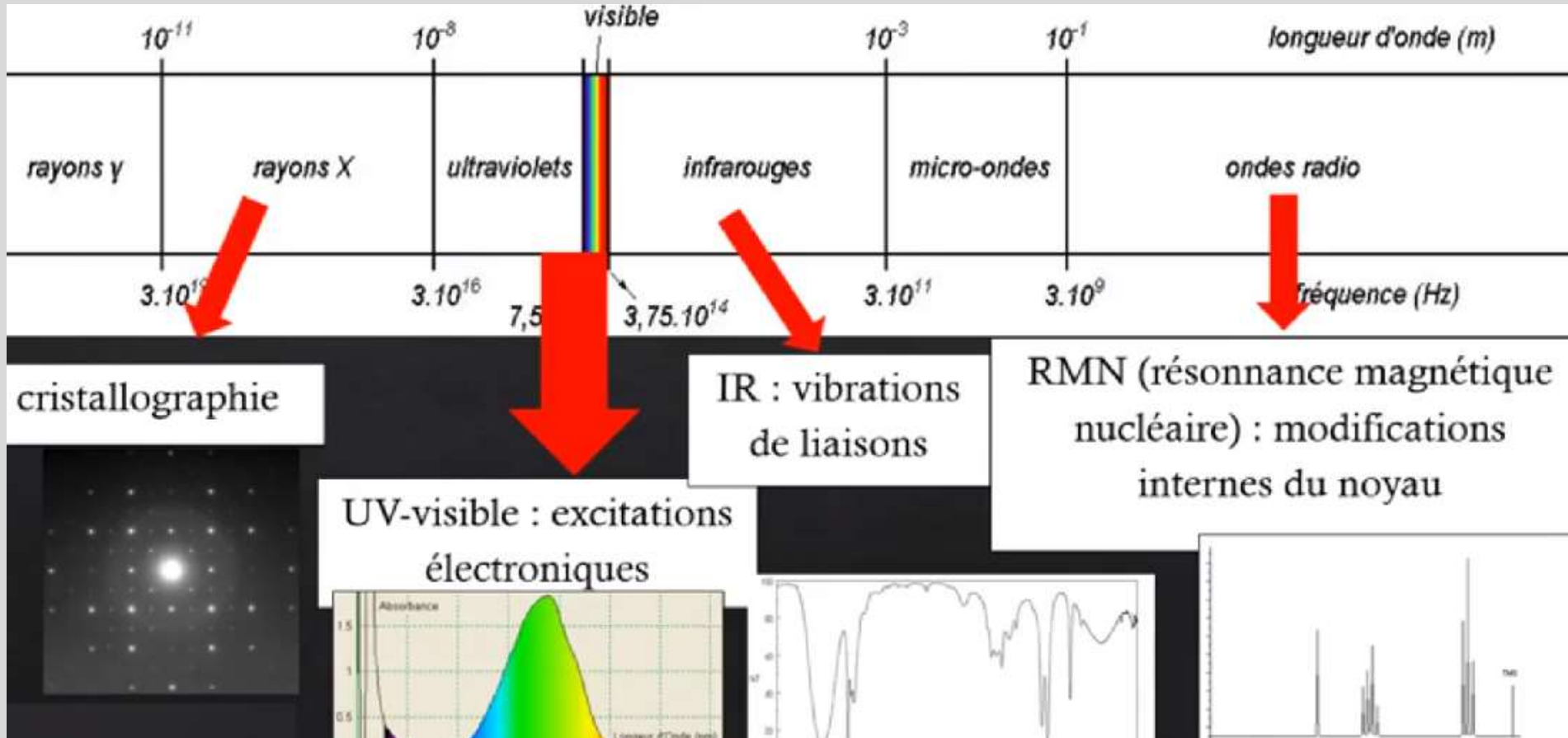
Onde électromagnétique
(O.E.M.)





Quand une lumière traverse un échantillon,
certaines liaisons absorbent de l'énergie,
faisant apparaître des bandes dans le spectre.

Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule :

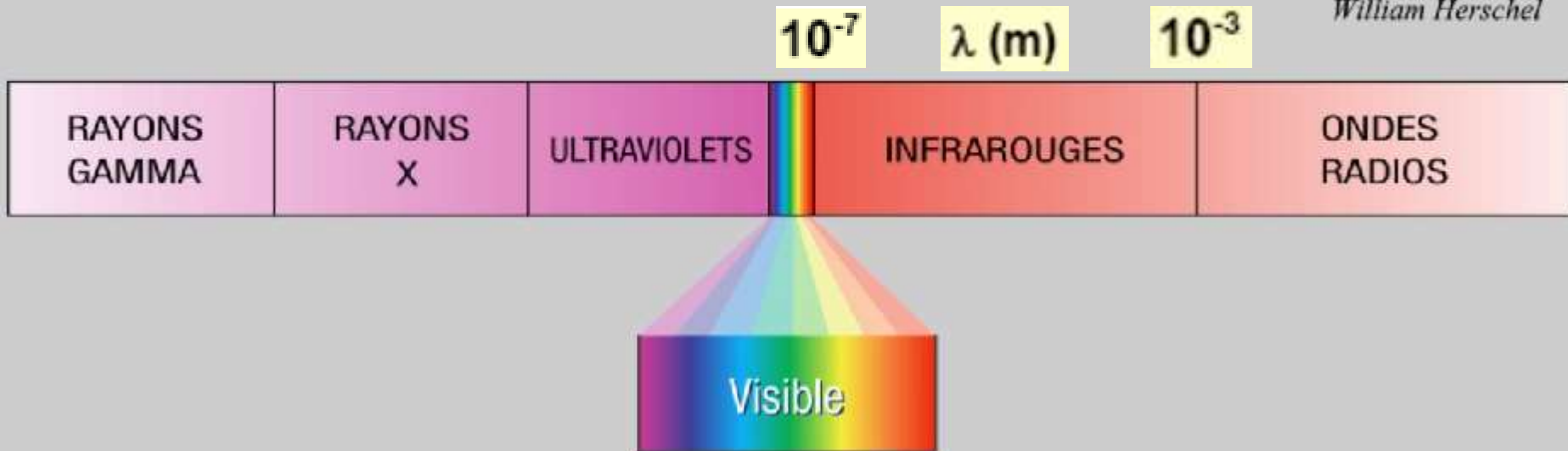


C – Découverte du rayonnement infrarouge

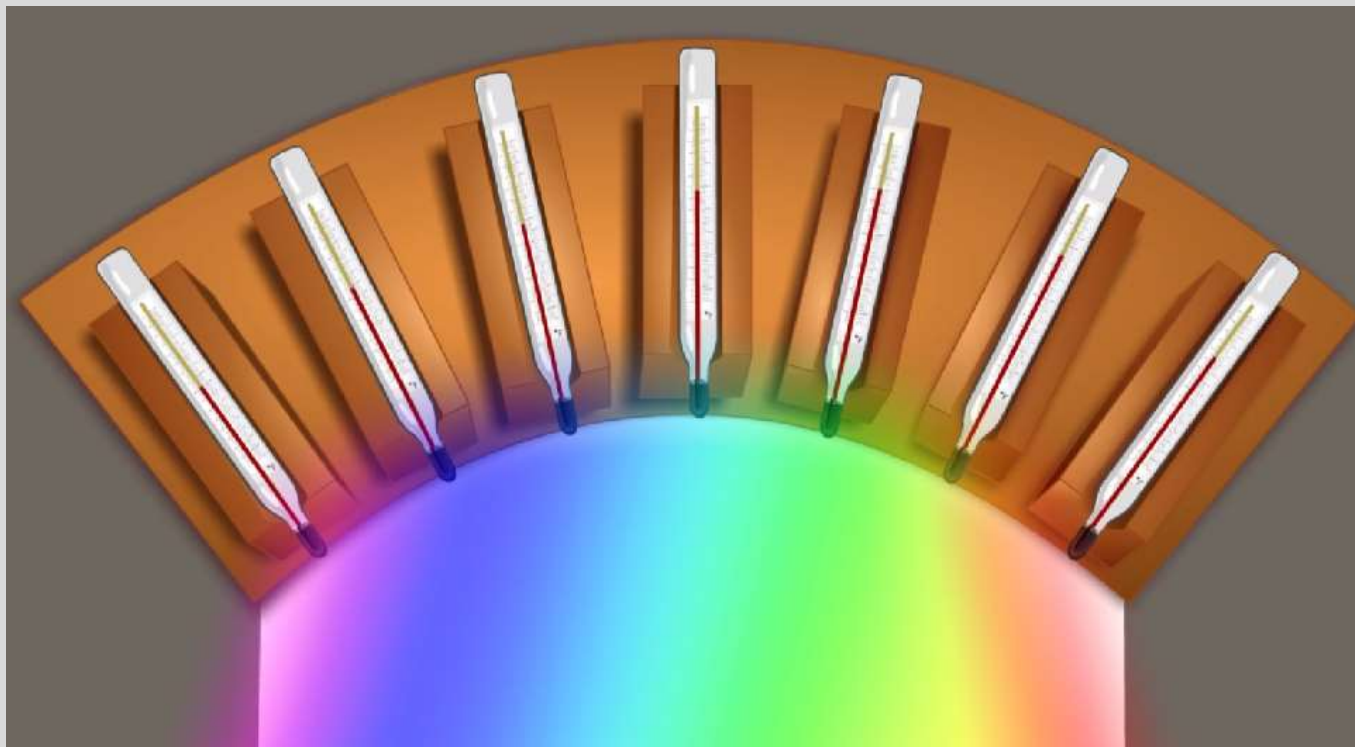
Le rayonnement infrarouge est un rayonnement invisible à l'œil humain qui permet le transport de chaleur vers les surfaces exposées.



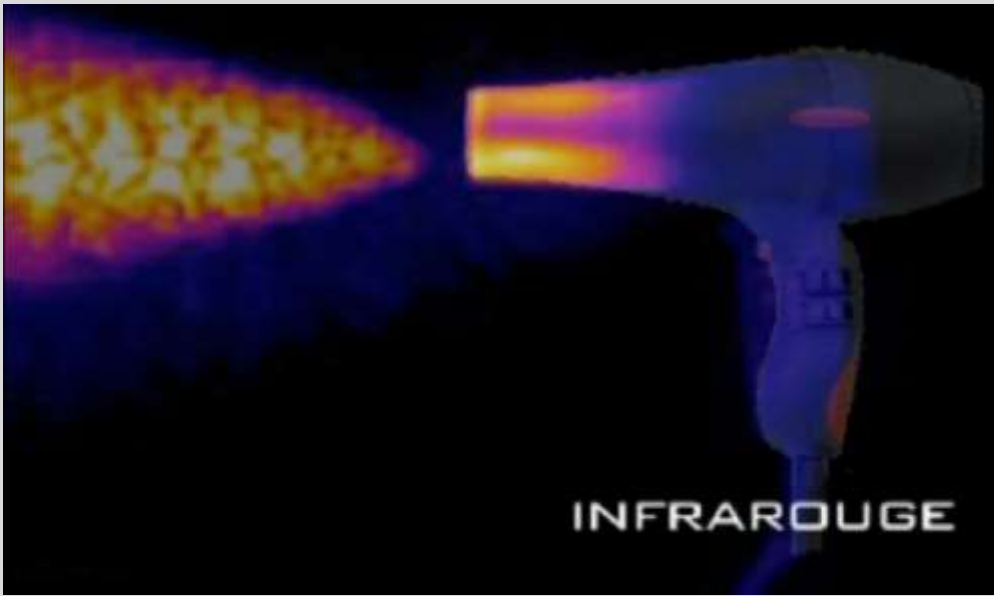
William Herschel



...découverts en 1800 par le germano-britannique William Herschel, qui s'intéressait au Soleil.



.... En faisant voyager un thermomètre dans le spectre lumineux obtenu par un prisme de verre, William Herschel découvrit du côté du rouge, au-delà de la limite de la lumière visible, une chaleur marquée. En effet, les photons composant cette lumière infrarouge transmettent leur énergie aux objets exposés au rayonnement en provoquant l'agitation de leurs atomes (chaleur).







D – Principe de la spectrométrie infrarouge

1 - Introduction

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.

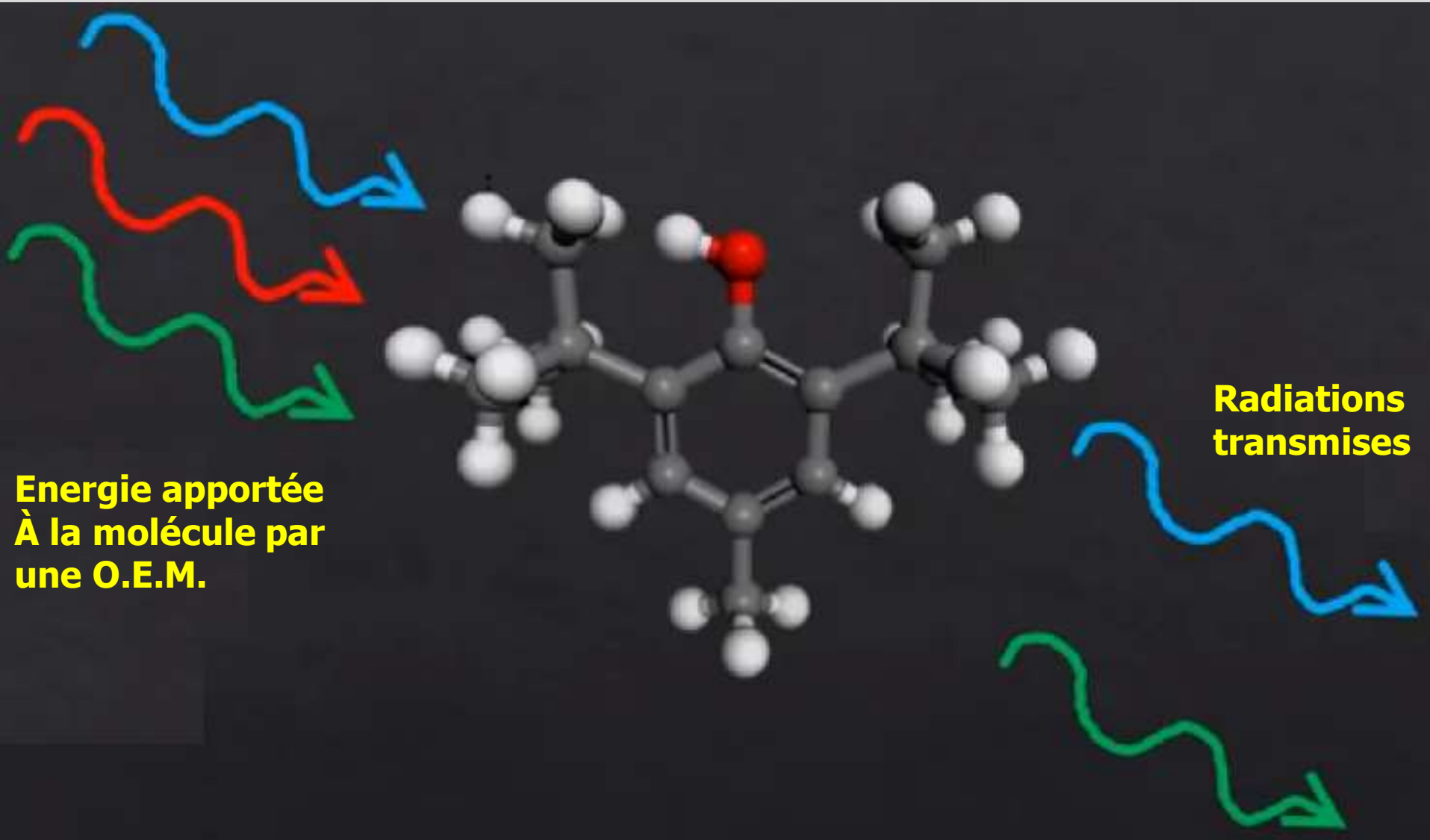
La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes.

Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

2 - Interaction rayonnement IR - Matière

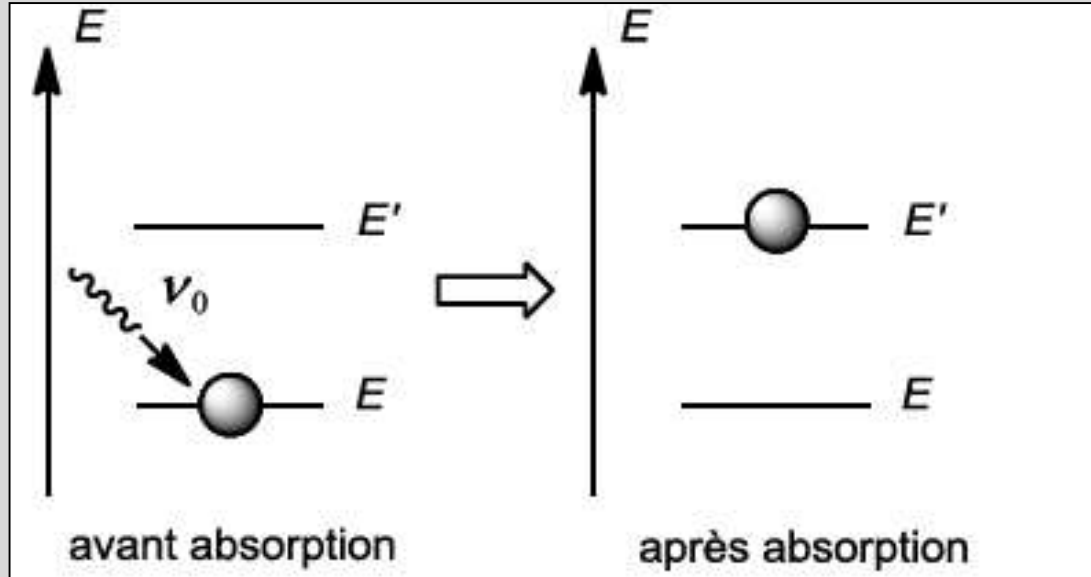
L'énergie des molécules est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes, et la lumière émise par l'équipement ne sera absorbée par l'échantillon que si elle permet à la molécule constituant cet échantillon de passer de son état énergétique initial E_1 à un état énergétique supérieur E_2 , l'énergie apportée par le quantum de lumière $h\nu$ étant exactement égale à la différence d'énergie ($E_2 - E_1$) entre les deux états.

Il y aura alors, à cette fréquence ν , affaiblissement du rayonnement continu émis par l'appareil, et donc apparition d'une bande d'absorption.



Quand une lumière IR traverse un échantillon, **certaines liaisons absorbent de l'énergie**, faisant apparaître des bandes dans le spectre.

Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 peut être absorbée par une molécule qui va passer d'un niveau énergétique à un autre.



L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

$$E' - E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

Les vibrations moléculaires :

Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. Le retour à l'état normal libère de la chaleur.



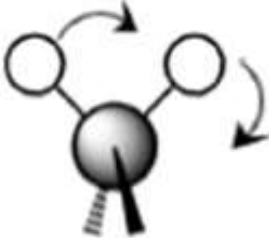


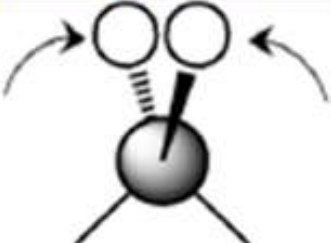
Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné (voir ci-dessous).

A chacun correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption.

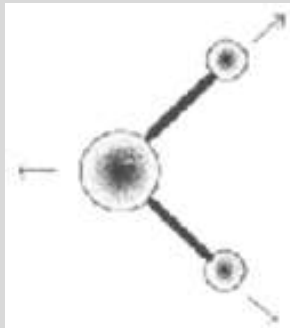
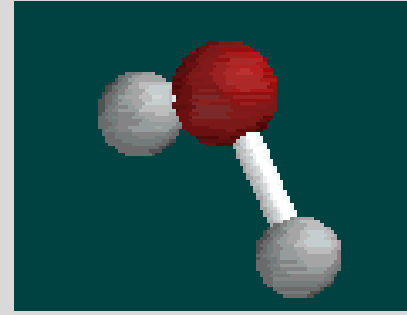
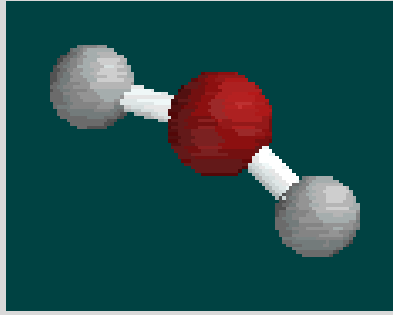
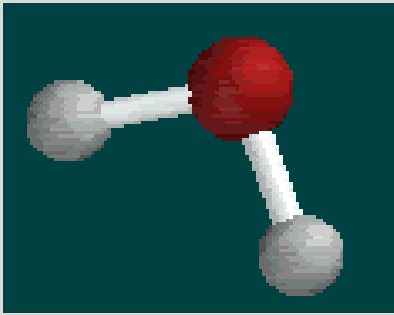
D'une manière générale, on distingue deux types de vibrations :

- **vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B.**
- **vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence.**

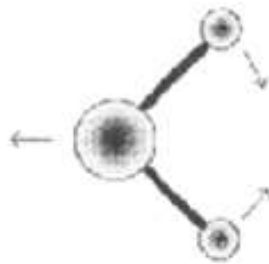
A chaque vibration correspond une énergie E . Lorsque les IR correspondant à cette énergie interagissent avec l'espèce chimique, ils sont absorbés, leur transmittance est alors faible.

Vibration d'élongation (de valence)	
 <p>symétrique</p>	 <p>asymétrique</p>
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 <p>asymétrique (rotation plane)</p>	 <p>asymétrique (balancement)</p>
 <p>symétrique (cisaillement)</p>	 <p>symétrique (torsion)</p>

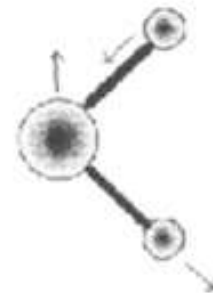
Exemple des modes de vibration d'un groupement CH₂



élongation symétrique
~ 3651 cm⁻¹
 ν_1 parallèle



déformation
~ 1595 cm⁻¹
 ν_2 parallèle



élongation antisymétrique
~ 3756 cm⁻¹
 ν_3 perpendiculaire

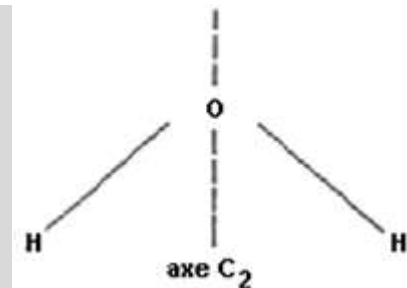


oxygène



hydrogène

Exemple des modes de vibration de la molécule d'eau (H₂O)

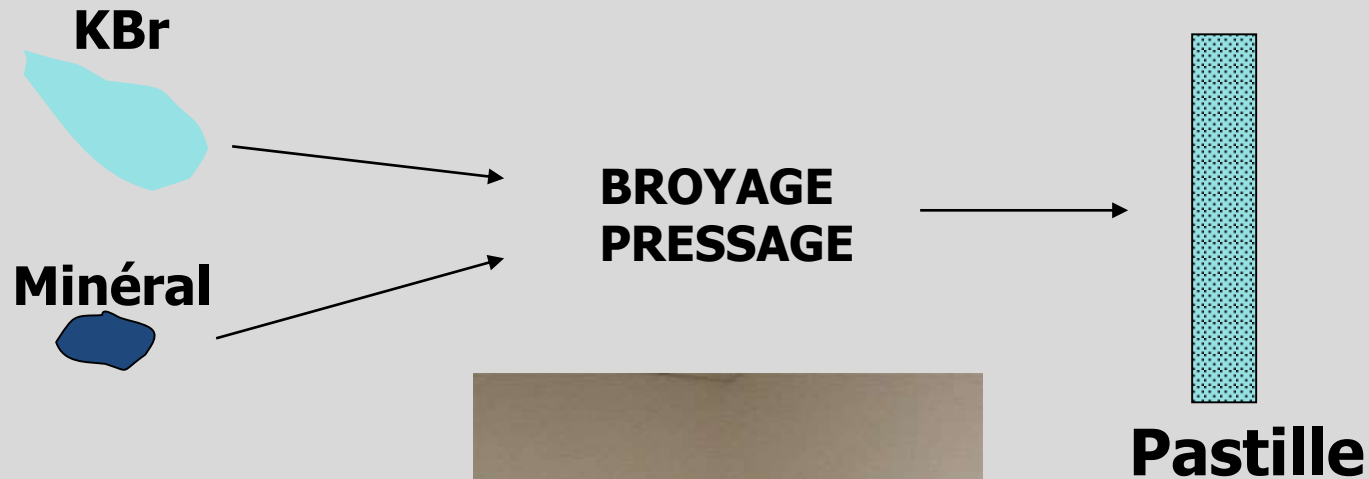


3 – Conditions expérimentales

Le solide, réduit en poudre, est mélangé intimement au KBr (pour spectroscopie). En général, la concentration qui donne des résultats suffisants est de l'ordre de 1 mg d'échantillon pour 300 mg de KBr. Le mélange ainsi obtenu est homogénéisé, placé dans un moule et pressé à l'aide d'une presse de 100 bars pour obtenir des pastilles. Ces dernières sont analysées par un spectromètre (spectromètre à double faisceau ou spectromètre à transformée de Fourier) dans le domaine de 4000 à 400 cm^{-1} .



Broyage opération capitale pour obtenir dimension $\ll \lambda$

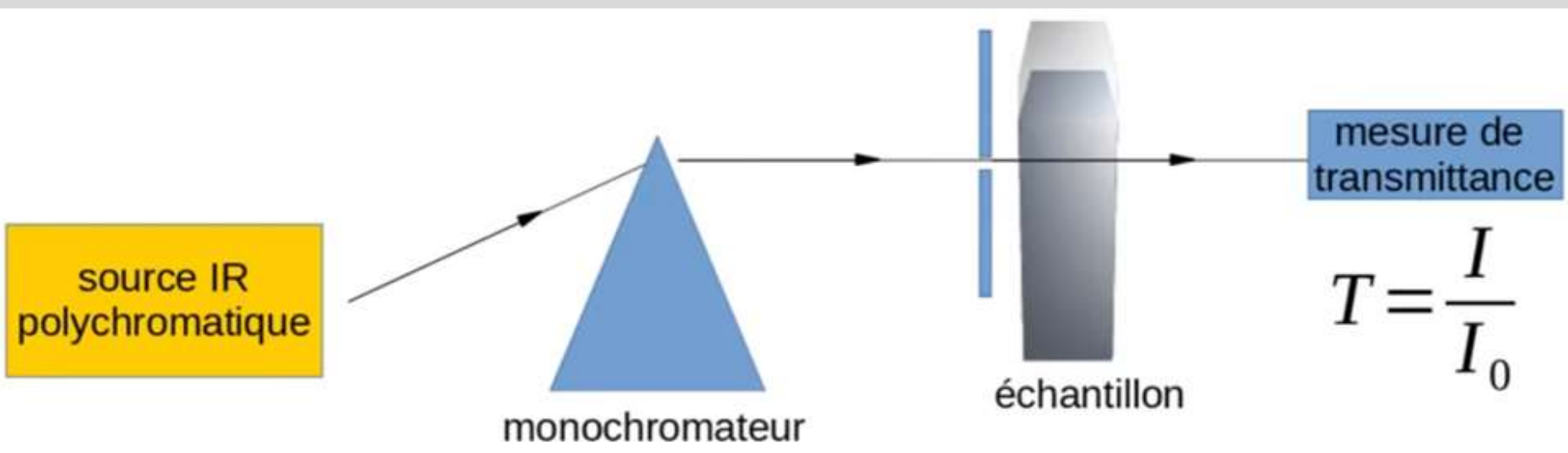


Préparation par empastillage

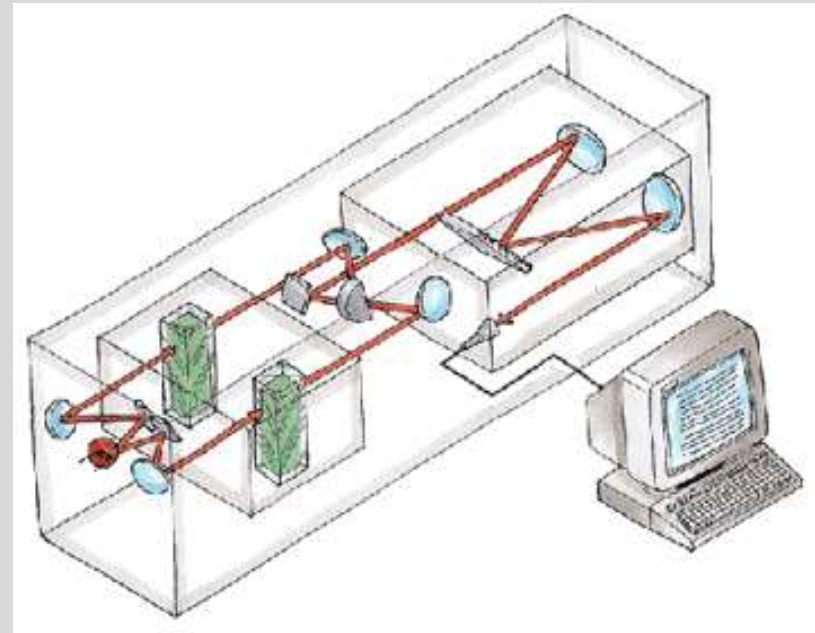
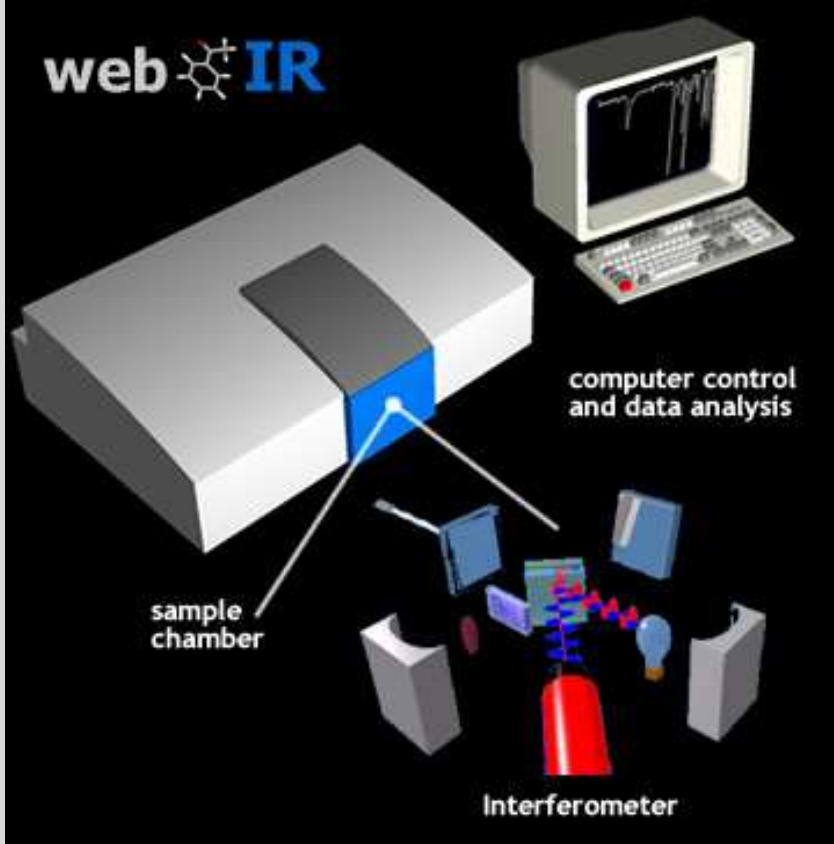


Fabrication des pastilles de KBr

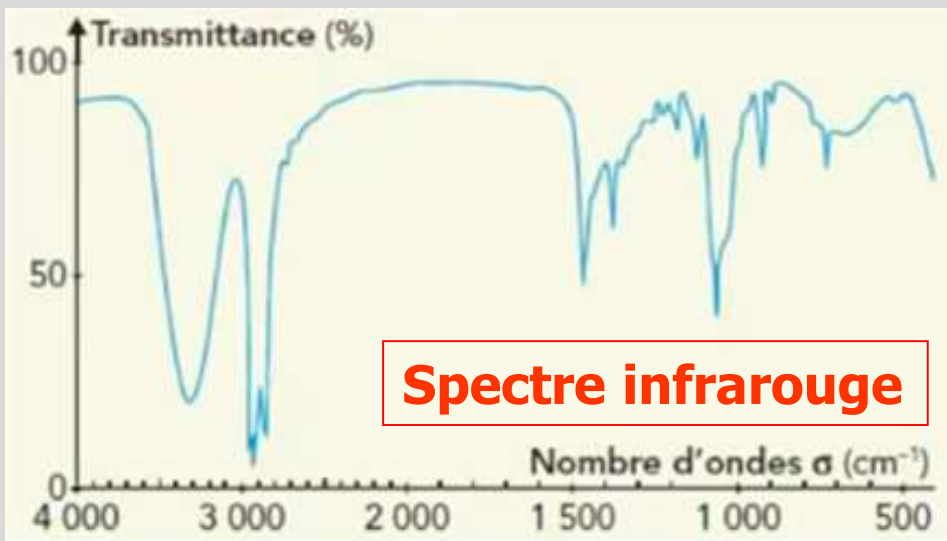




Spectromètre infrarouge



Spectromètre infrarouge



4 – Spectre infrarouge (IR)

a - Présentation

- La transmittance T

$$T = \frac{I}{I_0}$$

s'exprime en pourcentage.

- L'absorbance A

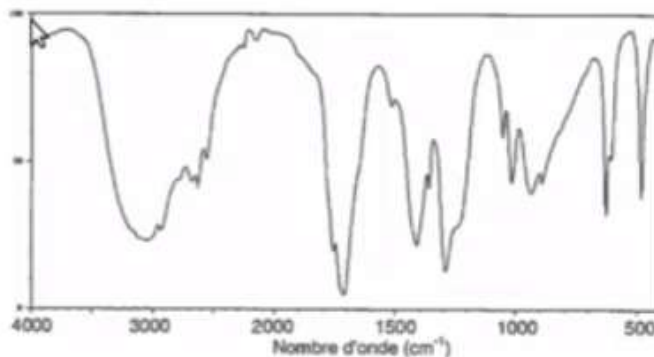
$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \Rightarrow A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Les bandes d'absorption sont dues à l'énergie absorbée par les molécules pour leurs différents états de vibration et de rotation.

Ces bandes d'absorption sont facilement repérables sur un spectre d'absorption IR.

Elles correspondent à une **TRANSMITTANCE** faible ou une grande **ABSORBANCE**.

Forte Transmittance
Faible Absorbance

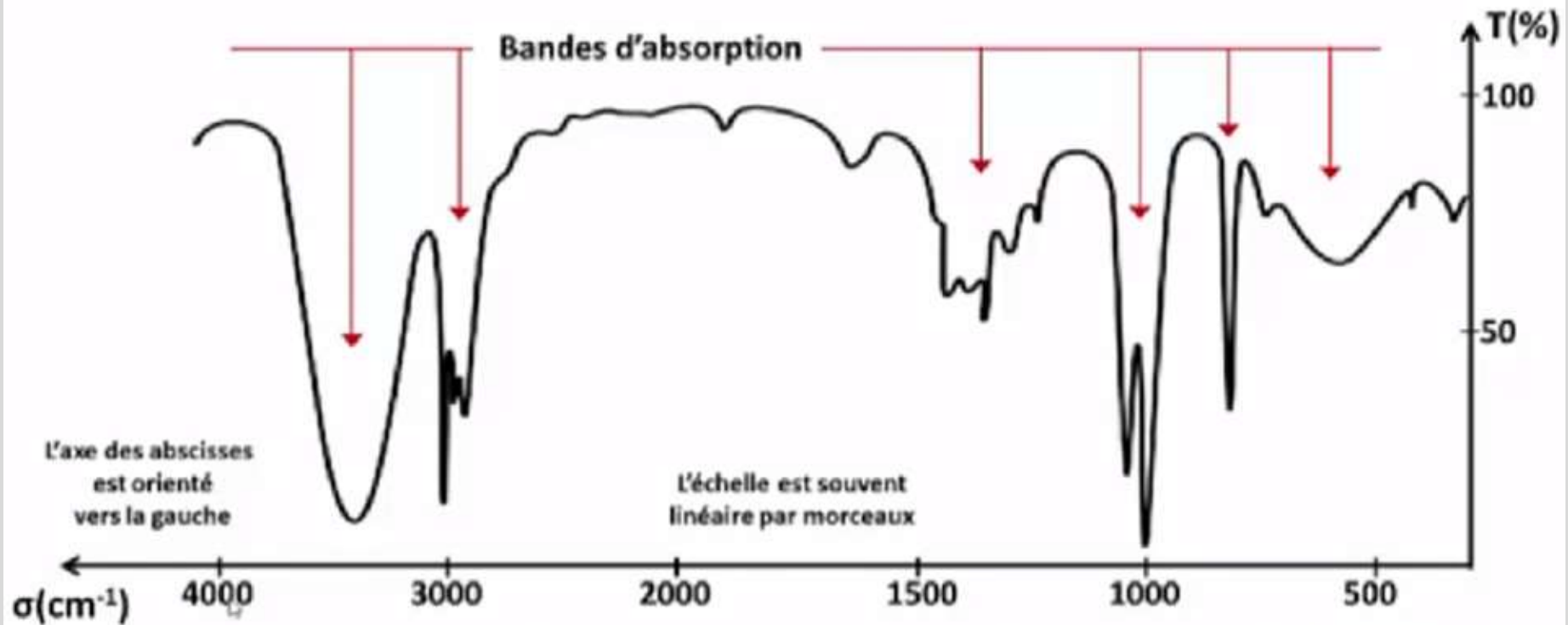


T = 100 %
A = 0 %

Faible Transmittance
Forte Absorbance



T = 0 %
A = 100 %



Le spectre est la représentation graphique de T en fonction de σ
 On appelle nombre d'onde la grandeur notée σ et mesurée en cm^{-1}

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

T est la transmittance en %

L'appareil balaye l'ensemble des nombres d'onde σ
 et mesure pour chacune la valeur correspondante de la transmittance T_σ .

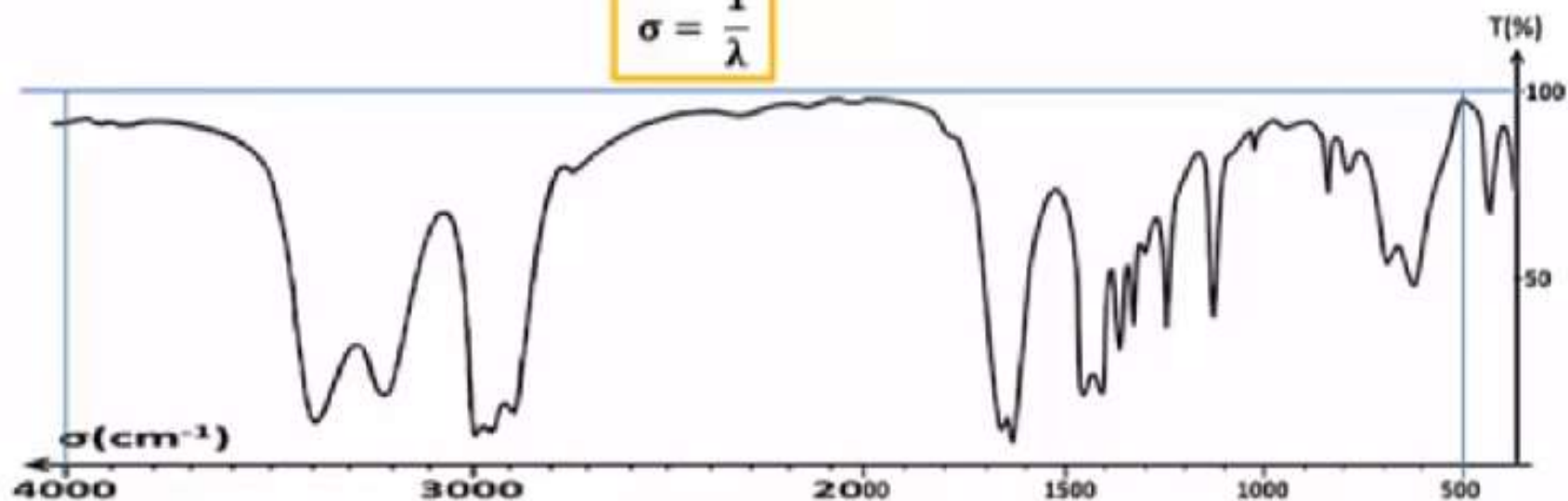
Le nombre d'onde est proportionnel à la fréquence,
 donc à l'énergie du rayonnement absorbé.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc}$$

$$E' - E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

Nombre d'onde σ

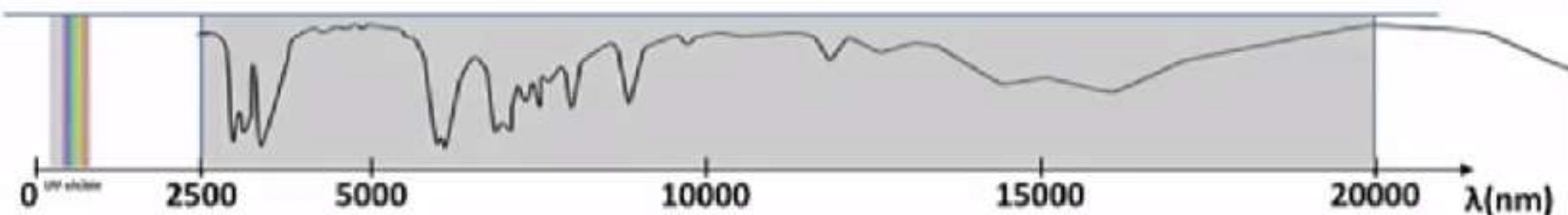
$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$



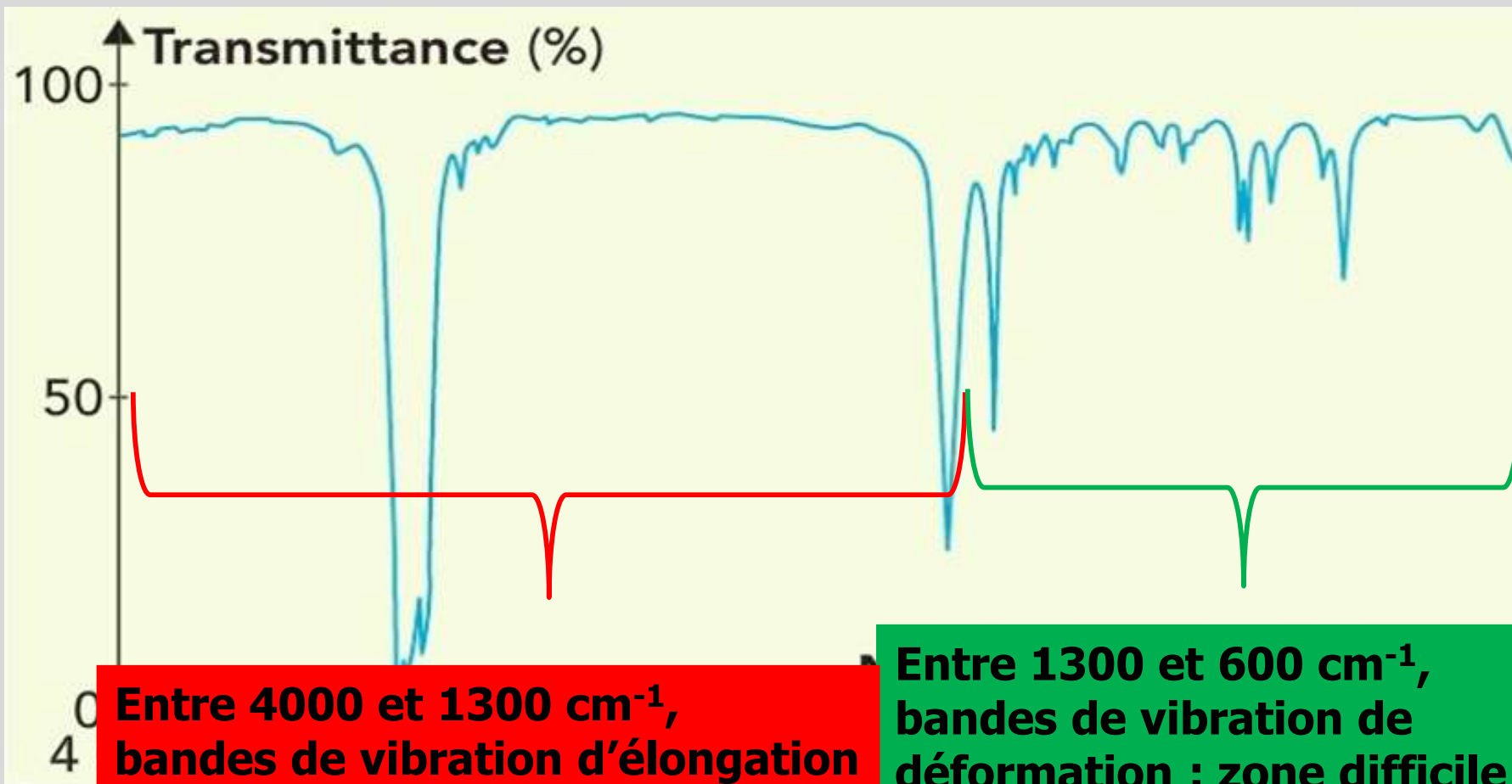
σ varie de 500 à 4000 cm^{-1} : Calculons les longueurs d'onde λ correspondantes

$$\sigma = 4000\text{cm}^{-1} \quad \lambda = \frac{1}{\sigma} \quad \text{AN:} \quad \lambda = \frac{1}{4000} = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{cm} = 2,5\mu\text{m} = 2500\text{nm}$$

$$\sigma = 500\text{cm}^{-1} \quad \lambda = \frac{1}{\sigma} \quad \text{AN:} \quad \lambda = \frac{1}{500} = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{cm} = 20\mu\text{m} = 20000\text{nm}$$



b – Exploitation d'un spectre IR



**Entre 4000 et 1300 cm^{-1} ,
bandes de vibration d'élongation
: caractéristiques des
fonctions.**

Domaine pour lequel $\sigma \geq 1300\text{cm}^{-1}$.
On y voit les bandes caractéristiques
de certaines liaisons

**Entre 1300 et 600 cm^{-1} ,
bandes de vibration de
déformation : zone difficile
à analyser, appelée zone
des empreintes digitales.**

Domaine appelé « empreinte digitale »
pour lequel $\sigma \leq 1300\text{cm}^{-1}$
caractéristique du composé

L'exploitation d'un spectre se fait par :

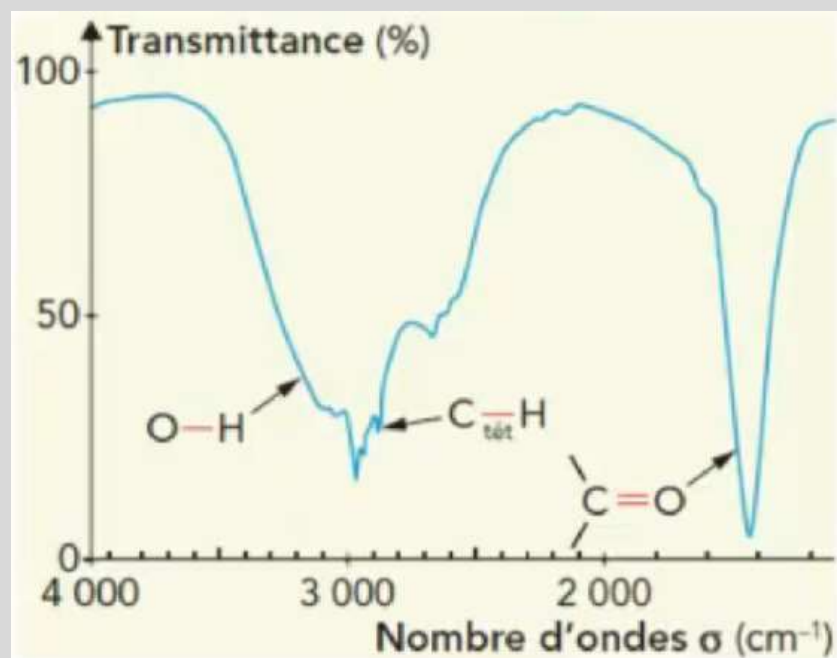
- **Repérage des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels, grâce aux tables existantes.**

Les bandes seront analysées selon leurs :

- **Position (cm^{-1}),**
- **Intensité (faible, moyenne, forte)**
- **Forme (large ou étroite).**

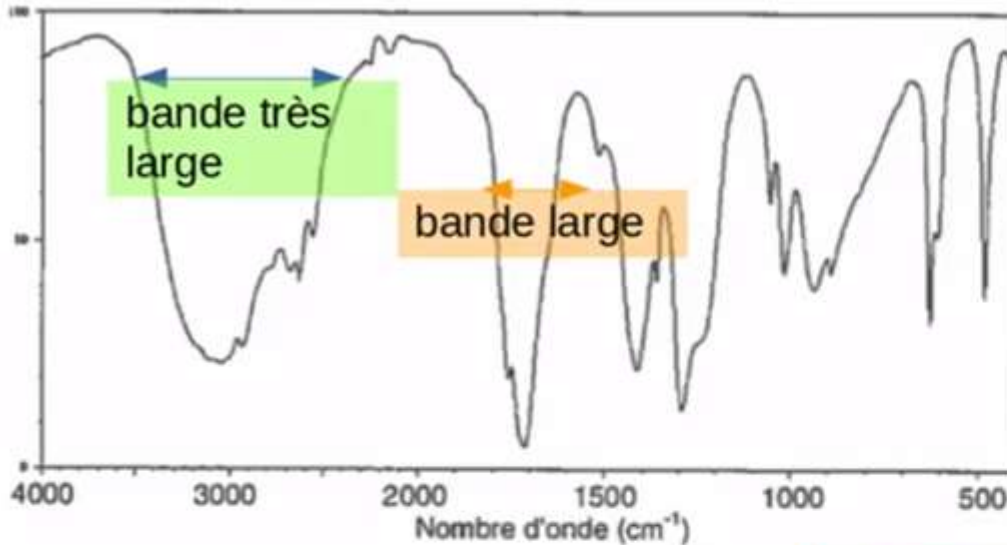
- **Comparaison du spectre étudié et, en particulier, de la région « empreinte digitale » à un spectre de référence.**

Les principales bandes d'absorption correspondant à des liaisons remarquables ont été répertoriées dans des tables.



Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C ₆ H ₅	3 030 – 3 080	Moyenne
		2 810 – 3 000	Forte
		3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	1 650 – 1 700	Forte
C = C		1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		1 050 – 1 450	Forte
C – C		1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		700 – 800	Forte
C – Br		600 – 750	Forte
C – I		500 – 600	Forte

Exemple de l'exploitation d'un spectre IR :



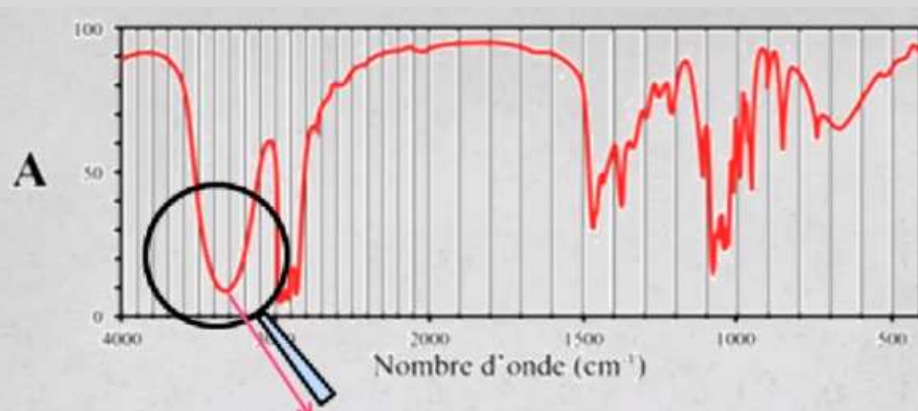
Des bandes d'absorption plus ou moins **fine-large-très large**, plus ou moins **intense**

Ces bandes d'absorption sont caractéristiques des groupes caractéristiques et de certaines liaisons présents dans les molécules de l'échantillon analysé

C=O bande large entre 1740 et 1800 cm^{-1}

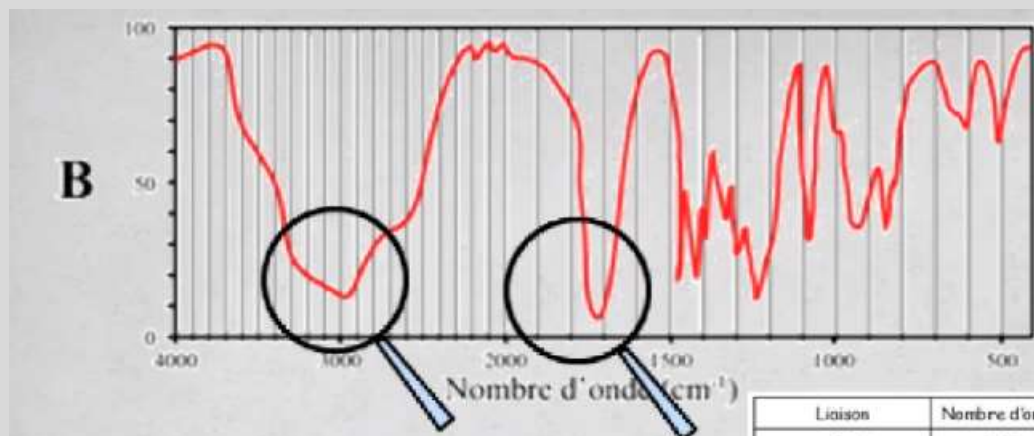
O-H d'acide carboxylique entre 2500 et 3200 cm^{-1}

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique								
	Hydroxyle	Carbonyle	Carbonyle	Carboxyle	Alcène	Ester	Amine	Amide



Le spectre A présente une bande large entre 3 200 et 3 700 cm⁻¹ correspondant à une liaison O-H (l'élargissement du signal est dû à la présence de liaisons hydrogène).

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité
- O - H	3200 à 3650	F

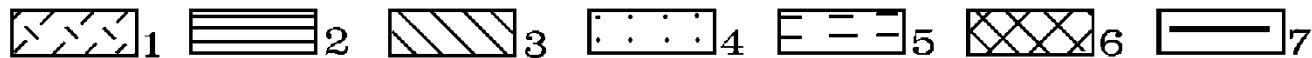
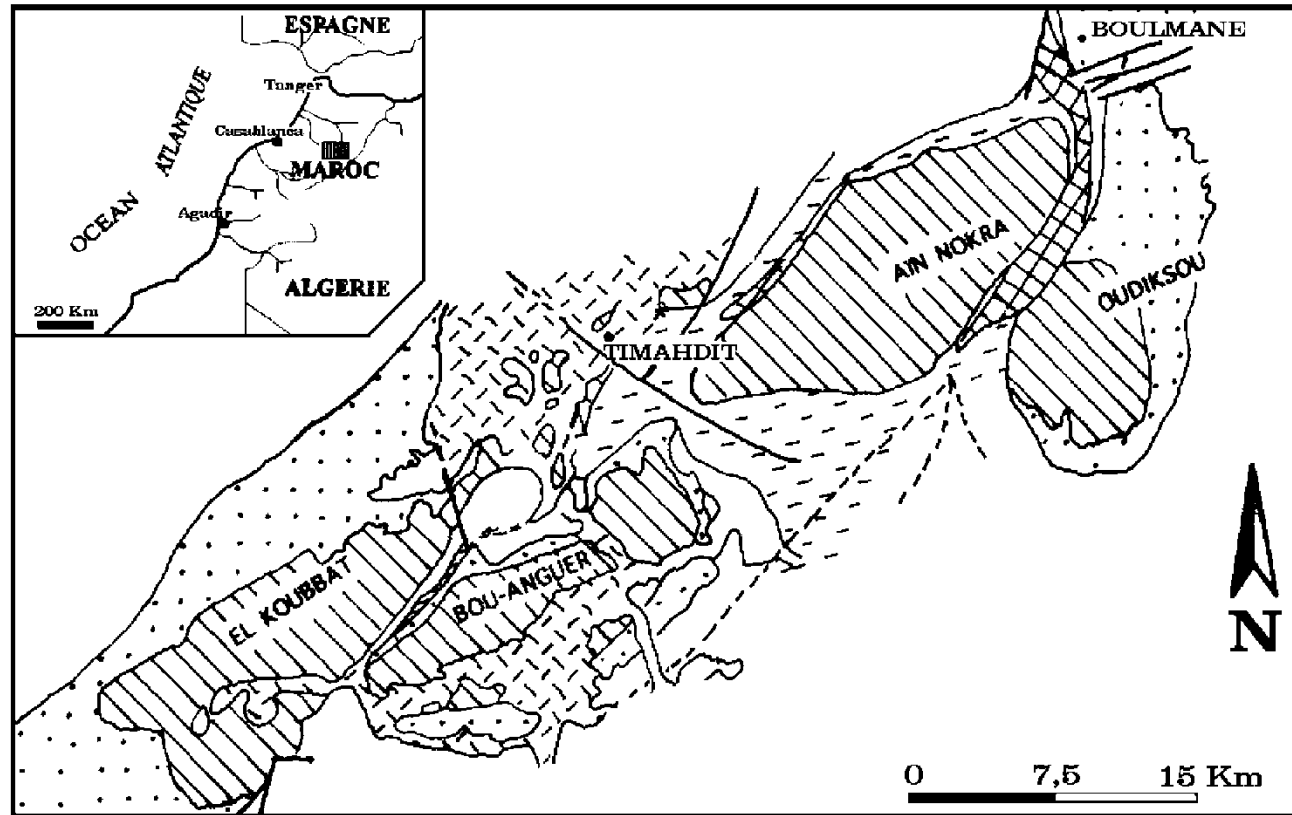


On observe sur le spectre B une bande large entre 2 500 et 3 700 cm⁻¹ correspondant à une liaison O-H,

ainsi qu'une bande intense vers 1 700 cm⁻¹ caractéristique d'une liaison C=O.

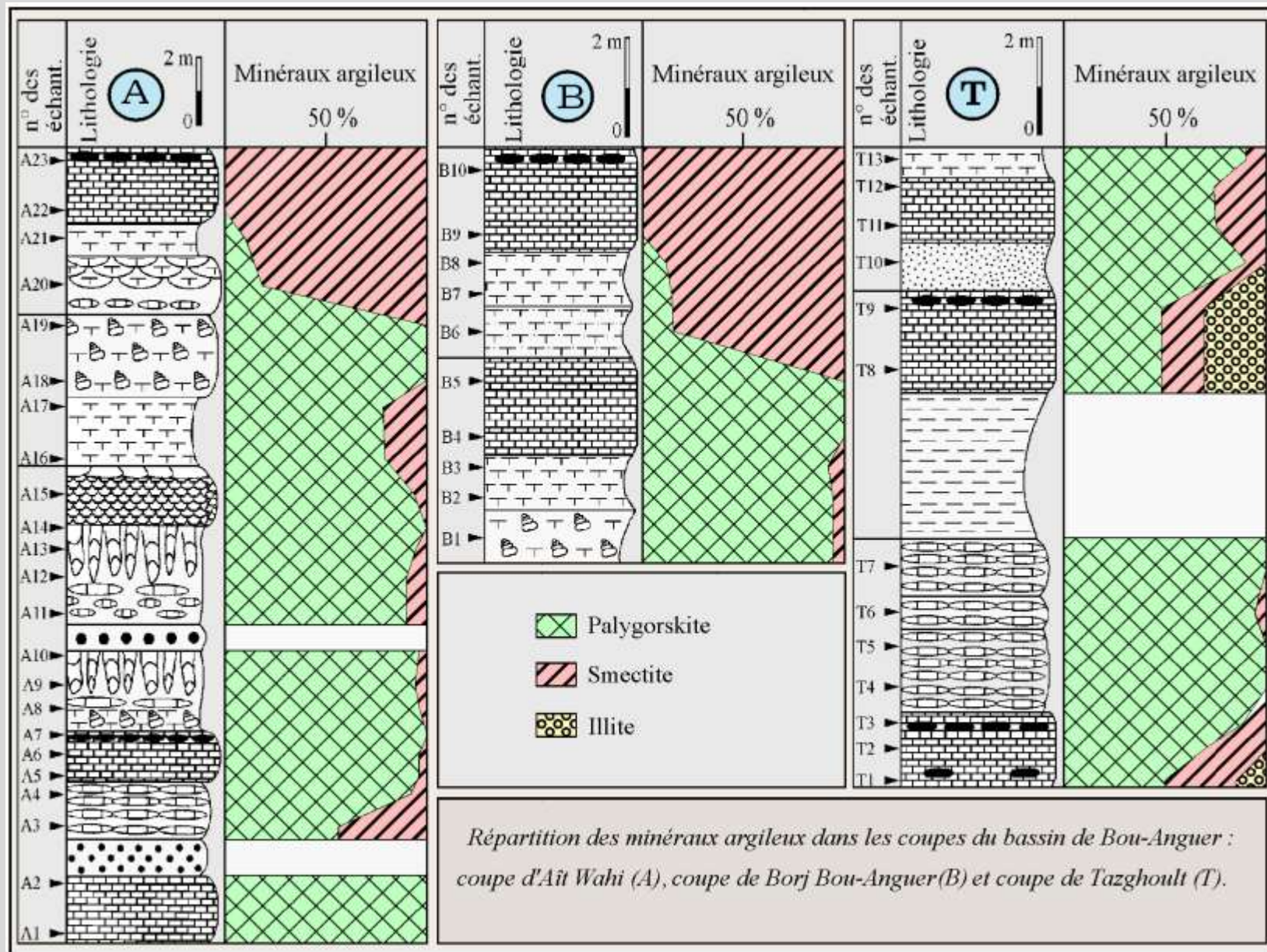
Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité
- O - H	3200 à 3650	F
>N - H	3100 à 3500	M
\geq C _{sp³} -H _{alco}	3000 à 3100	M
\geq C _{sp³} -H _{alco}	2700 à 2900	M
- C _{sp³} -H	2800 à 3000	F
>C=O	1650 à 1750	F

III – Application de la spectrométrie infrarouge (argiles du Bassin de Bou-Anguer)



Localisation du Bassin de Bou-Anguer au sein de la chaîne plissée du Moyen Atlas. 1) basaltes quaternaires, 2) dolérite, 3) Tertiaire, 4) Crétacé, 5) Jurassique, 6) Permo-Trias, 7) faille.

1 - Répartition des minéraux argileux



2 - Caractérisation minéralogique des minéraux argileux

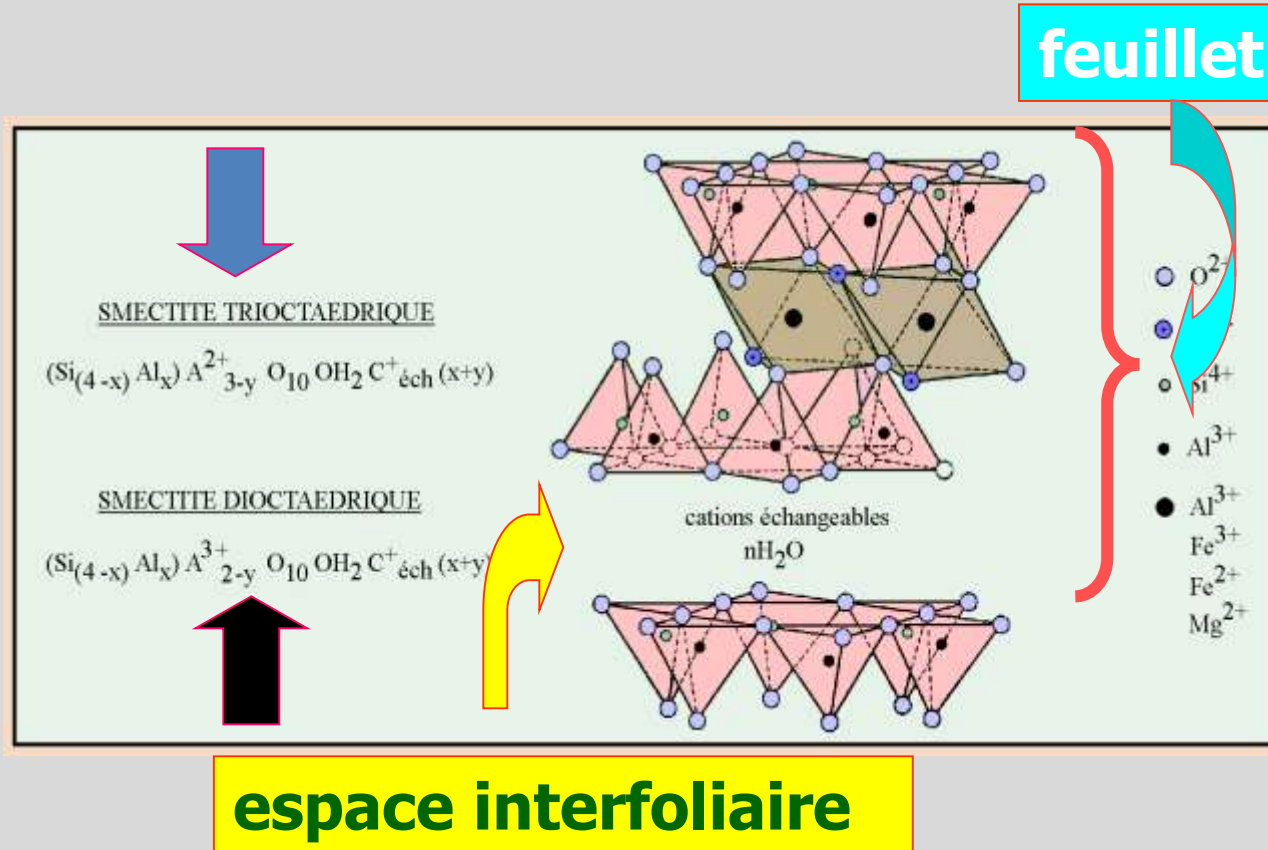
a - Smectites (rappel)

Phyllosilicates 2 : 1

2 séries :

→ trioctaédrique

→ dioctaédrique

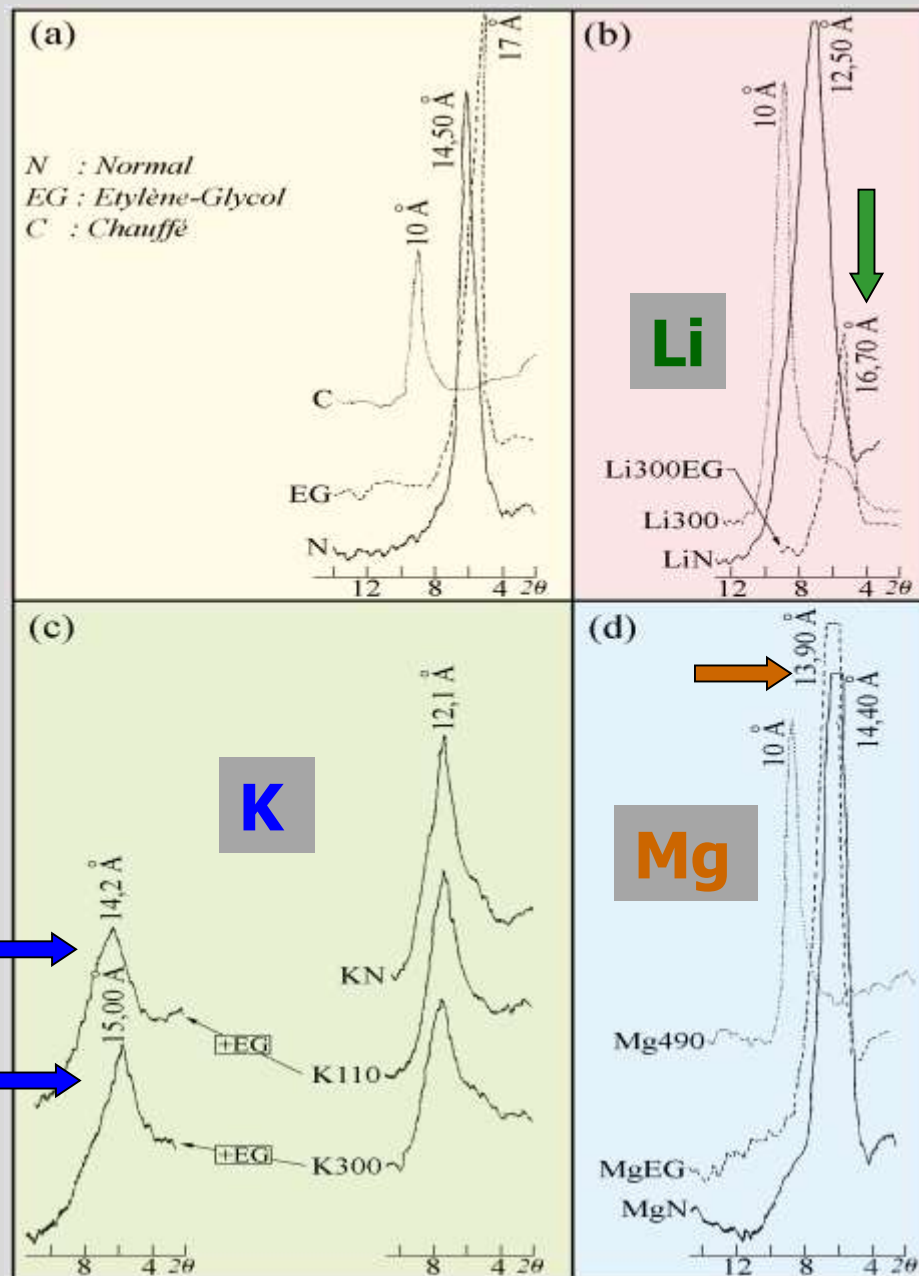


Localisation de la charge	Dioctaédriques	Trioctaédriques
Octaédrique	Montmorillonite $\text{Si}_4 (\text{Al}_{2-y} \text{Mg}_y) \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_y$	Hectorite $\text{Si}_4 (\text{Mg}_{3-y} \text{Li}_y) \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_y$ Stévensite $\text{Si}_4 (\text{Mg}_{3-y}) \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_{2y}$
Tétraédrique	Beidellite $(\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x) \text{Al}_2 \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_x$ Nontronite $(\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x) \text{Fe}_2 \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_x$	Saponite $(\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x) \text{Mg}_3 \text{O}_{10} \text{OH}_2, \text{M}^+_y$

Classification des smectites

b - Diffraction des rayons X

- ▶ bien cristallisées
- ▶ beidellites



c - Analyse thermique différentielle

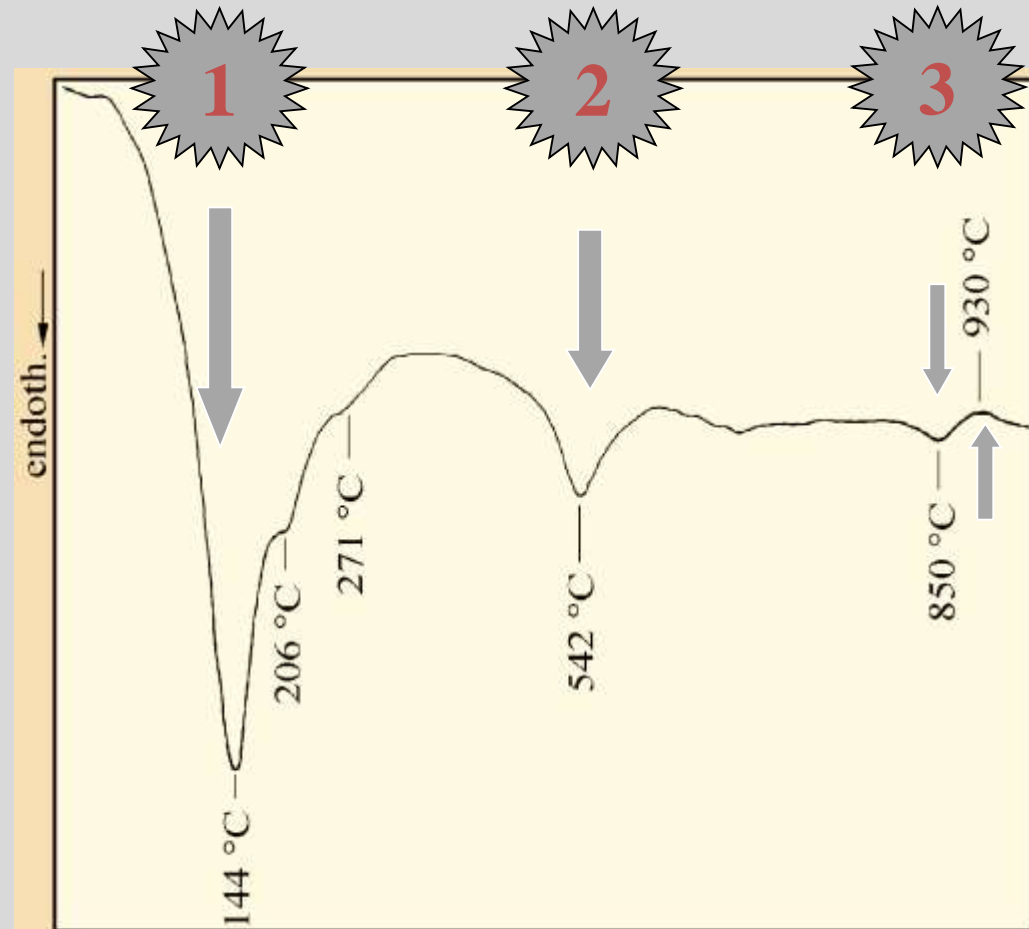
- 1) perte d'eau d'hydratation
- 2) départ des hydroxyles (OH)

- ▶ très alumineuses
- ▶ substitution tétraédrique

→ **beidellites**

- 3) double effet thermique

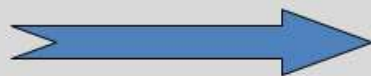
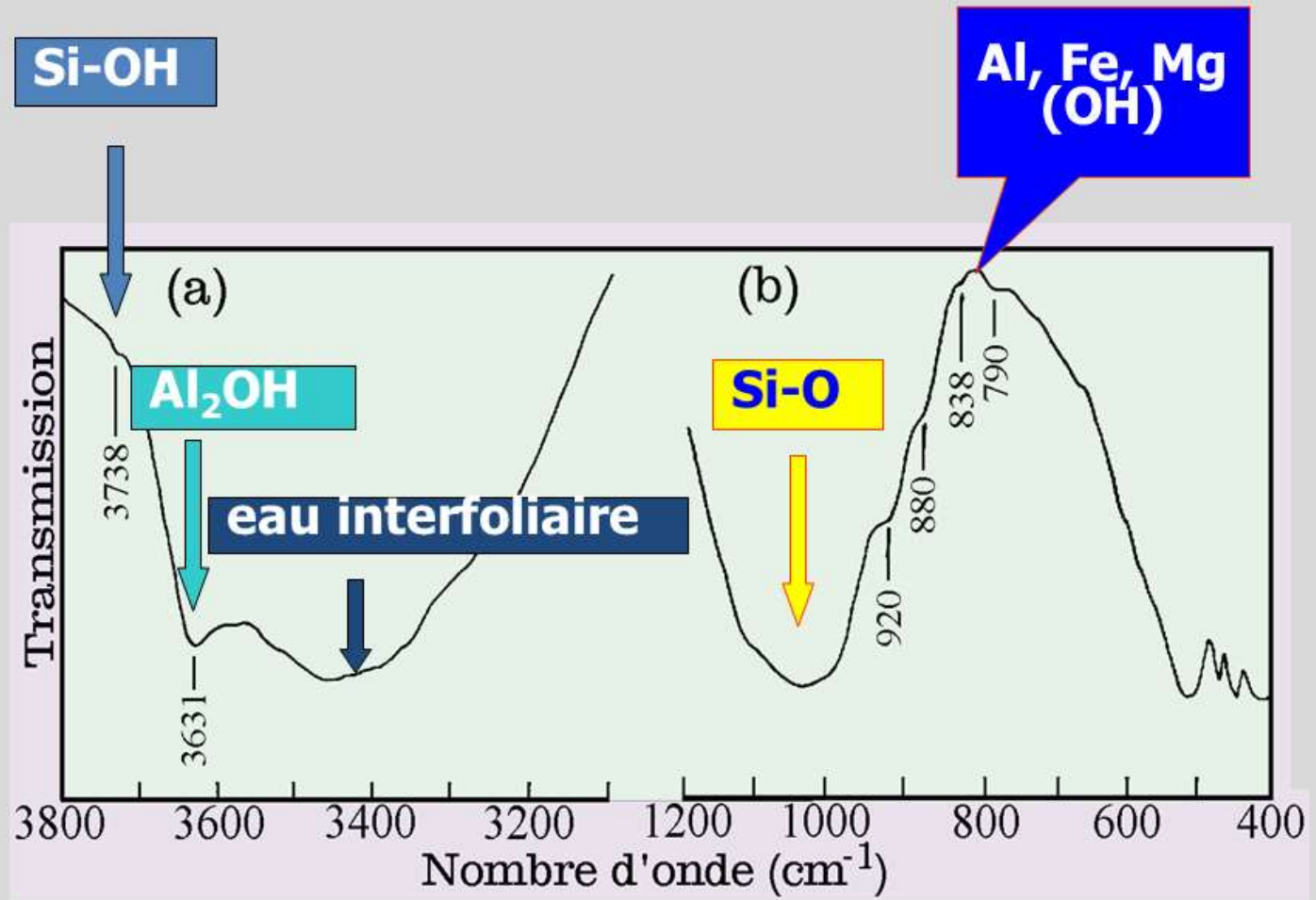
→ **alumino-ferrifères**



d - Spectroscopie infra-rouge

a) hautes fréquences

b) basses fréquences



alumino-ferrifères

e - Formule structurale moyenne



▶ substitutions octaédriques  beidellites mixtes

▶ $R^{3+} > 1,3$
▶ $R^{2+} < 1,83$ } minéraux tétraédrique

▶ $\text{Fe}^{3+} < 0,50$  alumino-ferrifères

3 - Conclusion

- ◆ minéraux bien cristallisés
- ◆ substitution tétraédrique
- ◆ minéraux dioctaédriques
- ◆ beidellites alumino-ferrifères

Localisation de la charge	Dioctaédriques	Trioctaédriques
Octaédrique	Montmorillonite $\text{Si}_4(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_y$	Hectorite $\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_y$ Stévensite $\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-y})\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_{2y}$
Tétraédrique	Beidellite $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_x$ Nontronite $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_x$	Saponite $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2, \text{M}^+_Y$