

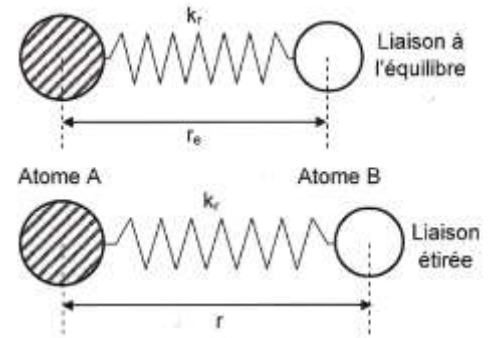
DE LA LIAISON COVALENTE À LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les vibrations des liaisons de valence sont à l'origine des spectres d'absorption dans l'infrarouge proche. Une molécule absorbe de façon intense les ondes électromagnétiques dont la fréquence est proche d'une valeur appelée « fréquence propre de vibration » de la liaison covalente. Les atomes liés se mettent alors à vibrer autour de leur position d'équilibre.

Un modèle simple de la liaison chimique covalente qualifié de « modèle à oscillateur harmonique » (voir document 1) assimile la liaison entre deux atomes à une liaison solide-ressort.

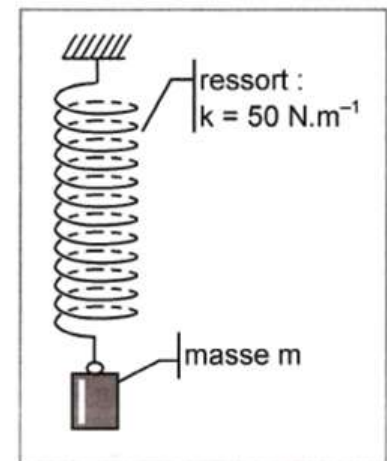
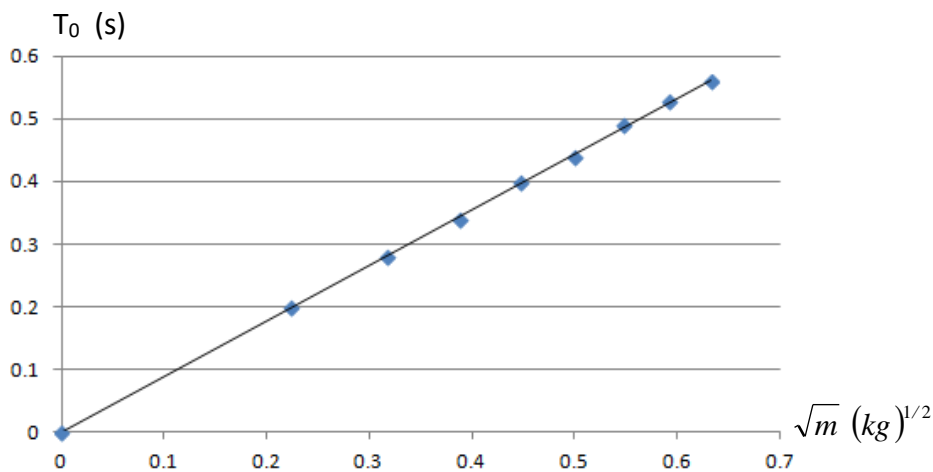
Document 1 : Approximation de l'oscillateur harmonique

Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur k_r et de longueur à l'équilibre r_e .



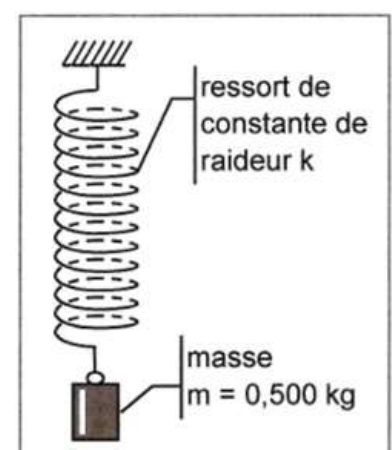
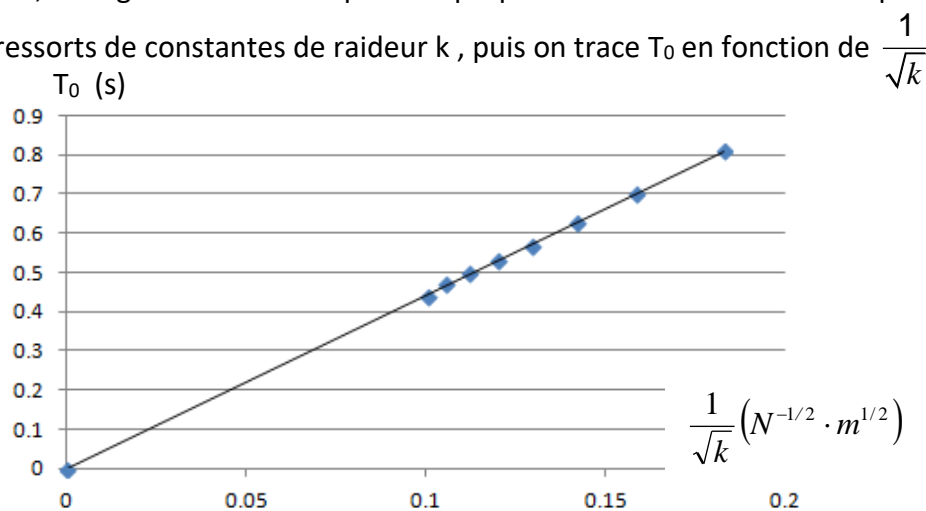
Document 2 : Étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de m

On étudie l'influence de la masse m du solide suspendu au ressort sur la période propre T_0 des oscillations. On utilise un ressort de constante de raideur $k = 50 \text{ N.m}^{-1}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations pour différentes masses m , puis on trace la courbe : $T_0 = f(\sqrt{m})$



Document 3 : étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite l'influence de la constante de raideur k du ressort sur la période propre T_0 des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse $m = 0,500 \text{ kg}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations du dispositif solide-ressort pour différents ressorts de constantes de raideur k , puis on trace T_0 en fonction de $\frac{1}{\sqrt{k}}$



Document 4 : Oscillateur solide-ressort

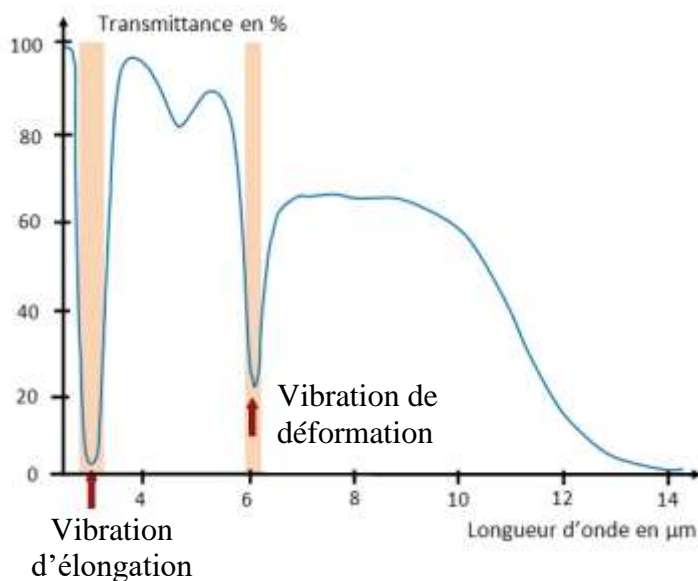
Un oscillateur lié, à chaque extrémité, à des masses m_A et m_B est équivalent à un oscillateur dont une extrémité est fixe et dont la masse m_r , dite masse réduite, fixée à l'extrémité du mobile est :

$$m_r = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

Document 5 : Spectre infrarouge de la vapeur d'eau

La molécule à l'état de vapeur absorbe du rayonnement, notamment dans l'infrarouge. Elle présente trois modes normaux de vibration, tous dans le domaine infrarouge proche :

un mode de vibration d'élongation (stretching) symétrique situé à 3652 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,74 \text{ }\mu\text{m}$). Les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément.	
un mode de vibration d'élongation (stretching) antisymétrique situé à 3756 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,66 \text{ }\mu\text{m}$). Lorsqu'une liaison s'allonge, l'autre se raccourcit et vice-versa.	
un mode de vibration de déformation (dit de cisaillement) situé à 1595 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $6,27 \text{ }\mu\text{m}$). L'angle entre les liaisons H-O-H oscille.	



Données :

Masses molaires atomiques :

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Nombre d'Avogadro :

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Célérité de la lumière dans le vide :

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Questions :

- En laboratoire, on étudie un dispositif solide-ressort, schématisé dans les documents 2 et 3. Dans le référentiel du laboratoire, l'une des extrémités d'un ressort de raideur k est maintenue fixe. L'autre extrémité est reliée à un solide de masse m . La masse oscille autour de sa position d'équilibre avec une période notée T , appelée « période propre ». Parmi les expressions proposées dans le tableau suivant, une seule est cohérente avec les observations expérimentales. Déterminer laquelle en expliquant le raisonnement. Confirmer votre choix en faisant une analyse dimensionnelle de la formule retenue.

$$T_0 = m \times k$$

$$T_0 = 2\pi \times \frac{m}{k}$$

$$T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{m}{k}}$$

$$T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{1}{m \times k}}$$

- On assimile la liaison covalente O - H à un oscillateur harmonique de constante de raideur $k = 7,2 \times 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ et de masse réduite m_r . Préciser s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou d'une de vibration de déformation. Une démarche rigoureuse et détaillée est attendue.

1.	<p>D'après le graphe du document 2, on constate que T_0 est proportionnel à \sqrt{m}.</p> <p>D'après le graphe du document 3, on constate que T_0 est proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{k}}$.</p> <p>La seule proposition cohérente avec ces conclusions est la suivante : $T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{m}{k}}$</p> <p>Analyse dimensionnelle : $[T_0] = [M]^{1/2} \cdot [k]^{-1/2} = kg^{1/2} \cdot (N \cdot m^{-1})^{-1/2}$</p> <p>Avec $[N] = kg \cdot m \cdot s^{-2}$ $[T_0] = kg^{1/2} \cdot (kg \cdot s^{-2})^{-1/2} = s$</p> <p>L'expression proposée a bien la dimension d'un temps</p>	* * * *
2.	<p>Annnonce de la démarche :</p> <p>On calcule d'abord la masse réduite correspondant à la liaison O – H.</p> <p>On calcule alors la fréquence propre de vibration de la liaison.</p> <p>L'introduction nous indique que la fréquence de l'onde absorbée est proche de la fréquence propre de vibration. On peut donc alors calculer la longueur d'onde de l'onde absorbée.</p>	**
	<p><u>Détermination de la masse réduite :</u></p> <p>D'après le document 4 : $m_r = \frac{m_O \cdot m_H}{m_O + m_H}$ où m_O et m_H sont les masses respectives d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène.</p> <p>Avec $m_O = \frac{M_O}{N_A}$ et $m_H = \frac{M_H}{N_A}$: $m_r = \frac{\frac{M_O \cdot M_H}{N_A^2}}{\frac{M_O + M_H}{N_A}} = \frac{M_O \cdot M_H}{N_A \cdot (M_O + M_H)}$</p> <p>A.N. $m_r = \frac{16 \times 1}{6,02 \times 10^{23} \times 17} = 1,56 \times 10^{-24} g$ soit $1,56 \times 10^{-27} kg$</p>	* * *
	<p><u>Calcul de la fréquence de vibration du système :</u></p> <p>En utilisant l'expression de la période : $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$ et $f_0 = \frac{1}{T_0}$</p> <p>A.N. $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{1,56 \times 10^{-27}}{720}} = 9,25 \times 10^{-15} s$ $f_0 = 1,1 \times 10^{14} Hz$</p>	* **
	<p><u>Calcul de la longueur d'onde absorbée :</u> d'après l'introduction, la fréquence de l'onde absorbée est proche de la fréquence propre de vibration donc :</p> <p>$\lambda = \frac{c}{f_0}$ A.N. $\lambda = \frac{3,0 \times 10^8}{1,1 \times 10^{14}} = 2,7 \times 10^{-6} m$</p> <p>soit $\lambda = 2,7 \mu m$ ou bien $\lambda = 2,7 \times 10^{-4} cm$</p> <p>Calcul du nombre d'onde σ : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ A.N. $\sigma = \frac{1}{2,7 \times 10^{-4}} = 3,7 \times 10^3 cm^{-1}$</p> <p>Les deux valeurs (λ et σ) confirment qu'il s'agit d'un mode de vibration d'élongation.</p>	* * *