

# LIAISON COVALENTE ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules absorbent des ondes infrarouges de fréquences bien précises. L'énergie transportée par ses ondes spécifiques fait « vibrer » ou « tord » les liaisons covalentes de la molécule.

La molécule par exemple absorbe du rayonnement dans l'infrarouge. Elle présente principalement deux modes de vibration :

- un mode de vibration d'élongation (stretching) :

les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption\\_du\\_rayonnement\\_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique\\_par\\_l%27eau#/media/Fichier:Symmetrical\\_stretching.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption_du_rayonnement_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique_par_l%27eau#/media/Fichier:Symmetrical_stretching.gif)

ou

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption\\_du\\_rayonnement\\_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique\\_par\\_l%27eau#/media/Fichier:Asymmetrical\\_stretching.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption_du_rayonnement_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique_par_l%27eau#/media/Fichier:Asymmetrical_stretching.gif)

- un mode de vibration de déformation : L'angle entre les liaisons H–O–H oscille

[https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption\\_du\\_rayonnement\\_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique\\_par\\_l%27eau#/media/Fichier:Scissoring.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Absorption_du_rayonnement_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique_par_l%27eau#/media/Fichier:Scissoring.gif)

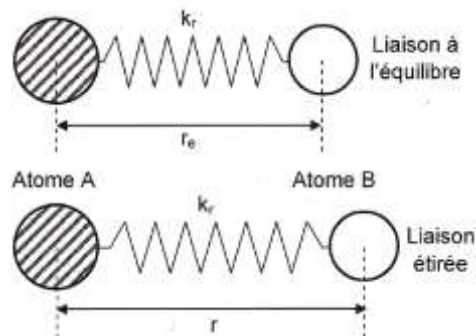


Une liaison covalente peut être assimilée à un ressort de constante de raideur  $k_r$  et de longueur à l'équilibre  $r_e$ .

Lorsque le ressort entre les 2 atomes n'est pas étiré, la liaison est dite « à l'équilibre »

Lorsque le ressort entre les 2 atomes est étiré (ou comprimé), la liaison est dite « étirée » (ou « comprimée »).

La constante de raideur  $k$  caractérise le ressort (la liaison) : plus cette constante est élevée, plus il est difficile d'étirer le ressort (la liaison).



## I. Etude d'un oscillateur solide - ressort

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  $m$

Les mesures réalisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

$m$ (g)	100	150	200	300	400
$T_0$ (s)	0,28	0,40	0,49	0,56	0,63

1. Tracer le graphique qui permet de montrer que  $T_0$  est proportionnelle à la racine carrée de  $m/k$ . Conclure.

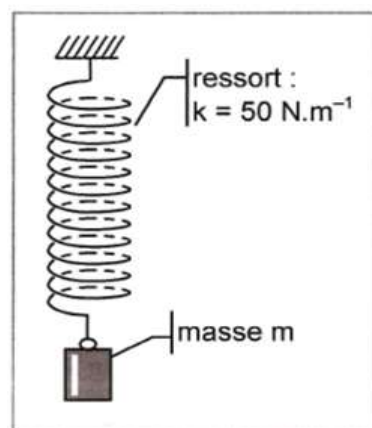
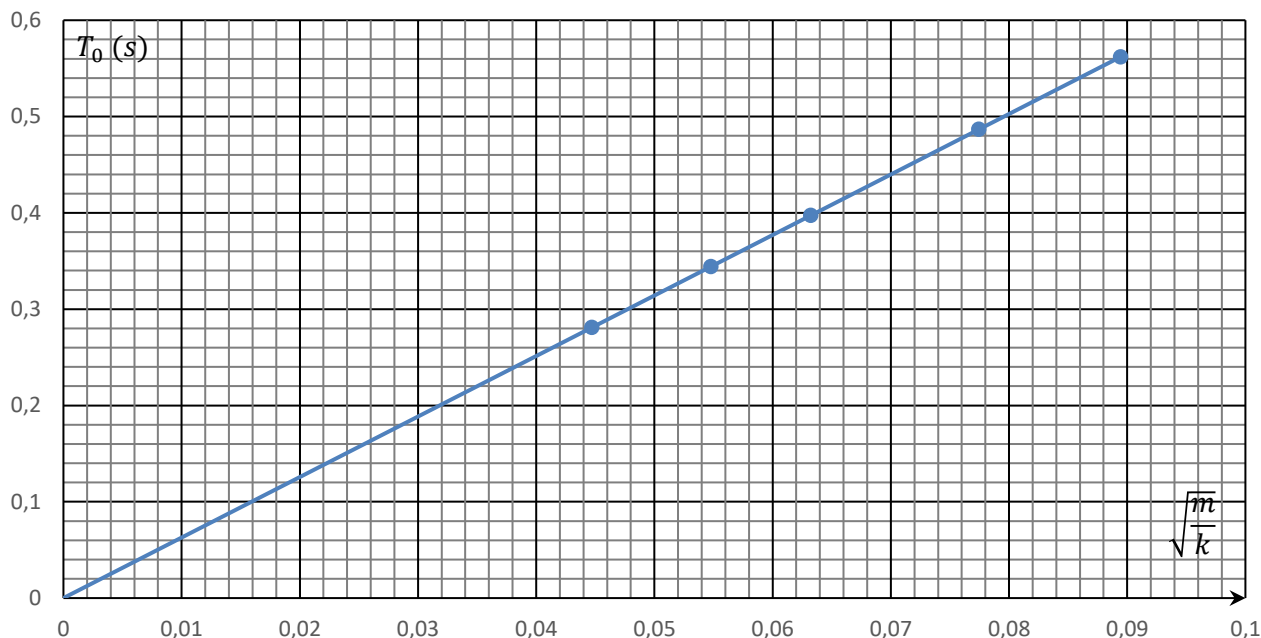


Schéma de l'oscillateur



2. Montrer que la courbe obtenue peut être modélisée par un des propositions suivantes :

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

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

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

## II. Etude de la vibration de la liaison O – H :

1. 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 :

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

On assimile la liaison covalente O – H à un oscillateur de constante de raideur  $k = 7,2 \times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$  et de masse réduite  $m_r$ .

Calculer la masse  $m$  réduite de l'oscillateur avec lequel on modélise le système O-H (liaison entre atome d'oxygène et atome d'hydrogène).

En vous référant à l'introduction de l'activité, qualifier le mode de vibration de la liaison O – H ainsi modélisé.

Détermination de la masse réduite :

$$m_r = \frac{m_O \cdot m_H}{m_O + m_H}$$

où  $m_O$  et  $m_H$  sont les masses respectives d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène.

$$\text{Avec } m_O = \frac{M_O}{N_A} \quad \text{et} \quad m_H = \frac{M_H}{N_A} : \quad m_r = \frac{\frac{M_O \cdot M_H}{N_A^2}}{\frac{(M_O + M_H)}{N_A}} = \frac{M_O \cdot M_H}{N_A \cdot (M_O + M_H)}$$

$$\text{A.N.} \quad m_r = \frac{16 \times 1}{6,02 \times 10^{23} \times 17} = 1,56 \times 10^{-24} \text{ g} \quad \text{soit} \quad 1,56 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Il s'agit d'un mode vibration d'élongation (stretching).

2. Lorsqu'on soumet un échantillon d'un type de molécule à un rayonnement IR cet échantillon absorbe de façon intense les ondes électromagnétiques dont la fréquence est proche de la fréquence propre de vibration de liaison covalente dans la molécule. Calculer fréquence du rayonnement infrarouge absorbé par la liaison O-H dans le mode défini dans la question précédente.

### Données :

Masses molaires atomiques :

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

Nombre d'Avogadro :

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

Célérité de la lumière dans le vide :

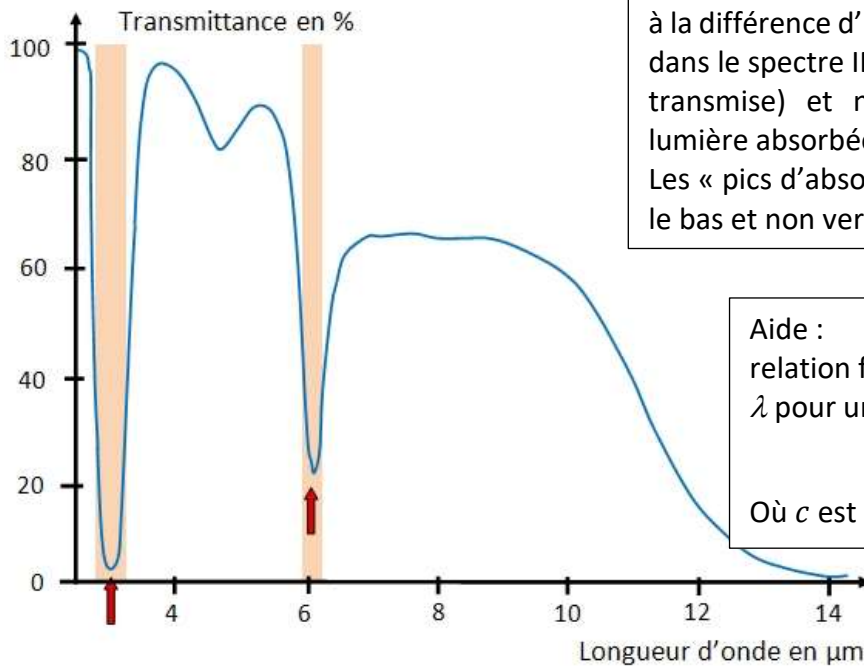
$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

La fréquence infrarouge absorbée correspond à la fréquence propre de vibration de la liaison qui subit une élongation.

En utilisant l'expression de la période :  $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$  et  $f_0 = \frac{1}{T_0}$

A.N.  $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{1,56 \times 10^{-27}}{720}} = 9,25 \times 10^{-15} s$   $f_0 = 1,1 \times 10^{14} Hz$

3. Les spectres infrarouges sont obtenus présentent la transmittance en fonction de la longueur d'onde de l'onde absorbée. On donne ci-dessous le spectre infrarouge de l'eau. Attribuer à chaque pic d'absorption son mode de vibration



Remarque :  
à la différence d'un spectre visible, on représente dans le spectre IR la transmittance (% de lumière transmise) et non l'absorbance (quantité de lumière absorbée).  
Les « pics d'absorption » sont donc orientés vers le bas et non vers le haut.

Aide :  
relation fréquence  $f$  – longueur d'onde  $\lambda$  pour une onde électromagnétique :  
$$f = \frac{c}{\lambda}$$
  
Où  $c$  est la vitesse de la lumière

Calcul de la longueur d'onde absorbée :  
d'après l'introduction, la fréquence de l'onde absorbée est proche de la fréquence propre de vibration donc :

$\lambda = \frac{c}{f_0}$  A.N.  $\lambda = \frac{3,0 \times 10^8}{1,1 \times 10^{14}} = 2,7 \times 10^{-6} m$

