

EXERCICE 1 - DE LA LIAISON COVALENTE À LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
4 POINTS

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.

1. Période propre d'un oscillateur harmonique

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 ». Les données sont présentées dans les documents 2 et 3.

- 1.1. La période propre T_0 d'un oscillateur harmonique est-elle proportionnelle à la masse m du solide ? À la constante de raideur k du ressort ? Justifier.
- 1.2. Parmi les expressions proposées dans le tableau suivant, une seule est cohérente avec les observations expérimentales des documents 2 et 3. Déterminer laquelle en expliquant le raisonnement.

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

2. Spectre infrarouge

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

2.1. À l'aide du document 4, exprimer m_r en fonction de $m(\text{O})$, masse d'un atome d'oxygène, et $m(\text{H})$, masse d'un atome d'hydrogène.

2.2. En déduire que $m_r = \frac{M(\text{O}) \times M(\text{H})}{(M(\text{O}) + M(\text{H})) \times N_A}$. Calculer la valeur de m_r .

2.3. À l'aide des questions 1.2. et 2.2., montrer que la fréquence propre associée à cet oscillateur harmonique vaut $f_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ Hz}$.

2.4. En calculant la longueur d'onde dans le vide associée à f_0 et en supposant que le modèle précédent s'applique à la molécule d'eau, préciser à l'aide du document 5 s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou d'une de vibration de déformation.

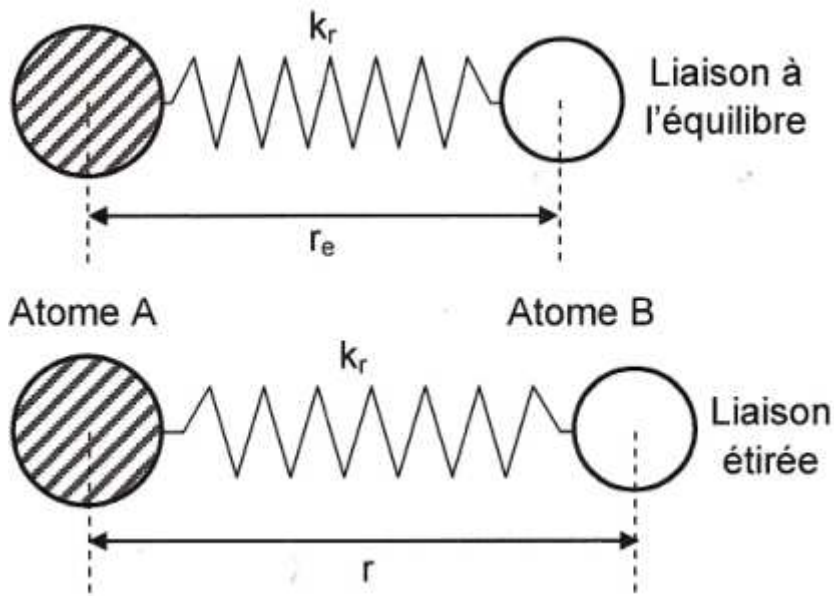
Données :

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

Document 1 : Approximation de l'oscillateur harmonique



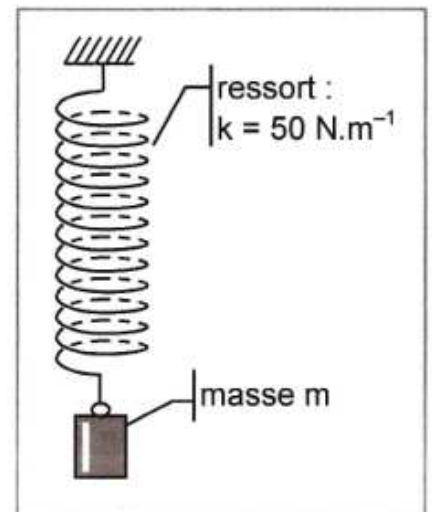
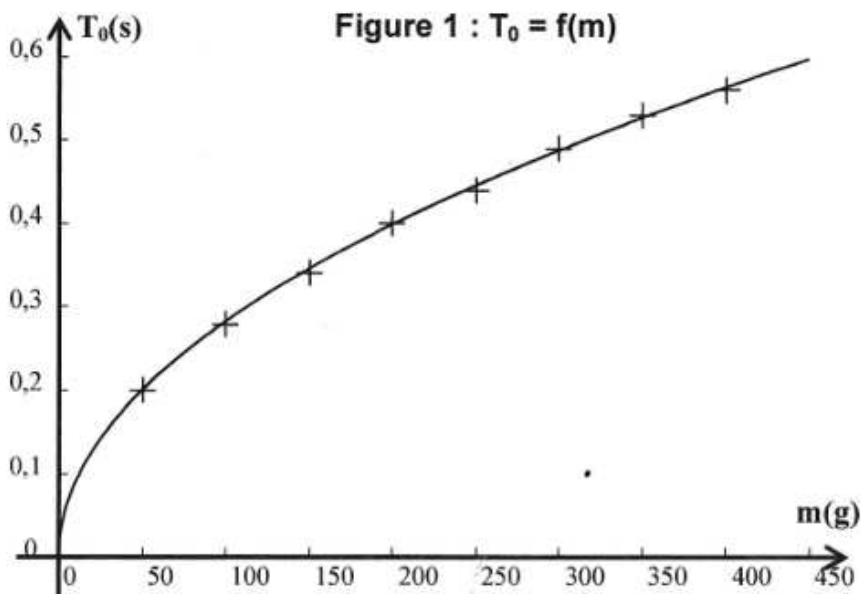
Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur k_r et de longueur à l'équilibre r_e .

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 :

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| m (g) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| T_0 (s) | 0,20 | 0,28 | 0,34 | 0,40 | 0,44 | 0,49 | 0,53 | 0,56 |

Puis on trace la courbe : $T_0 = f(m)$

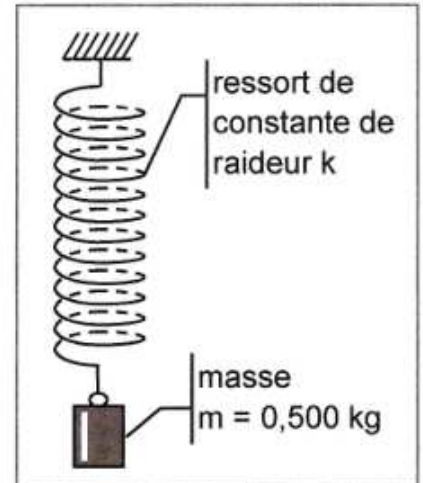
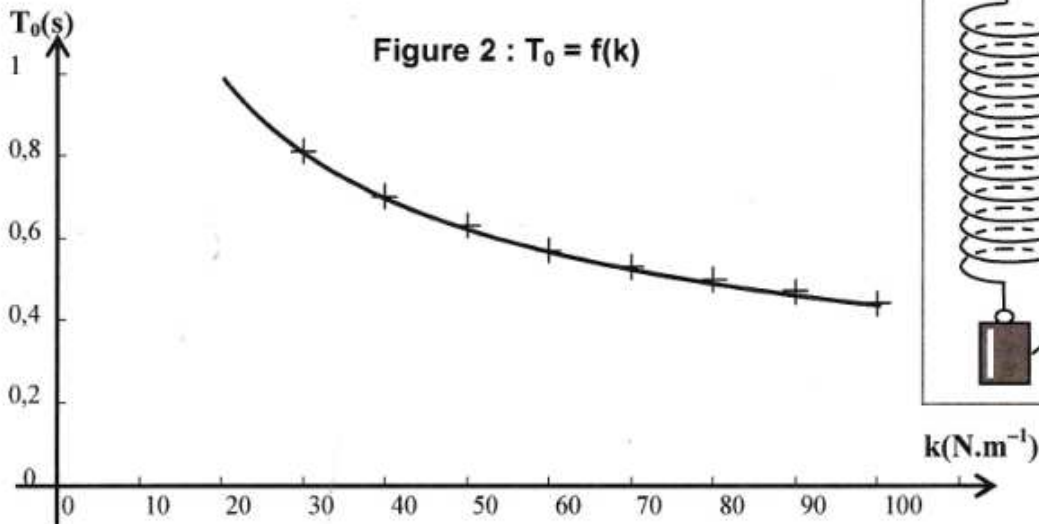


Document 3 : étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

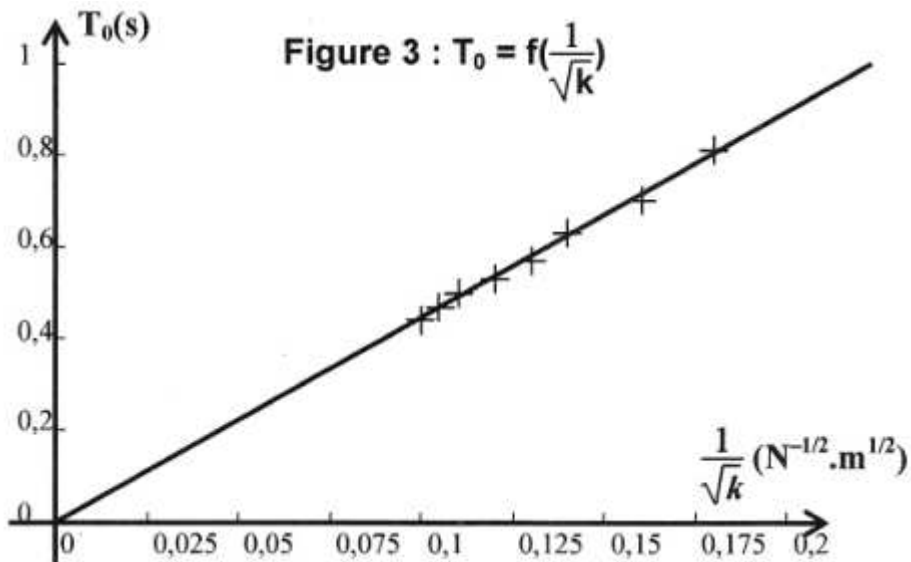
À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite l'influence de la constante de raideur k du ressort sur la période propre T_0 des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse $m = 0,500 \text{ kg}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations du dispositif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

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $k \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$ | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| $T_0 \text{ (s)}$ | 0,81 | 0,70 | 0,63 | 0,57 | 0,53 | 0,50 | 0,47 | 0,44 |

On trace T_0 en fonction de k :



On trace à présent T_0 en fonction de $\frac{1}{\sqrt{k}}$:



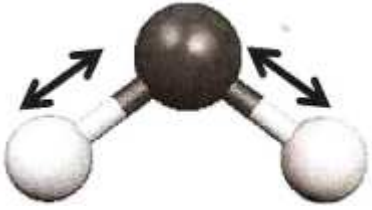
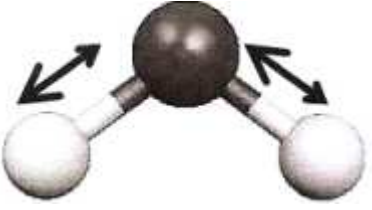

Document 4 : Oscillateur solide-ressort

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 :

$$\text{est : } m_r = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} .$$

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 :

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

