

## 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.

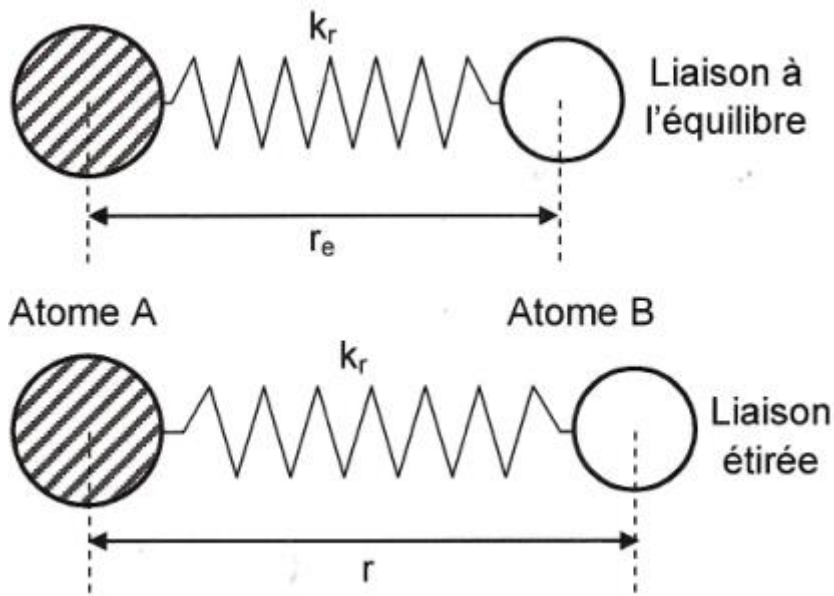
### Données :

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



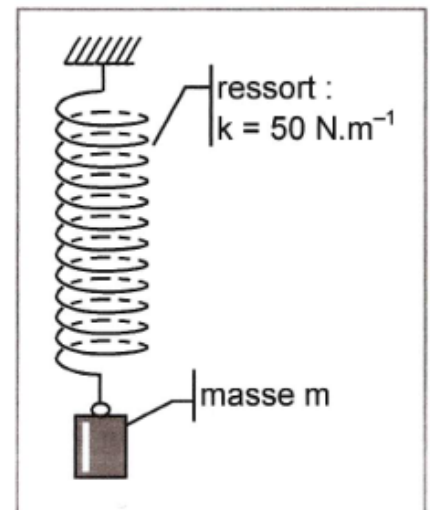
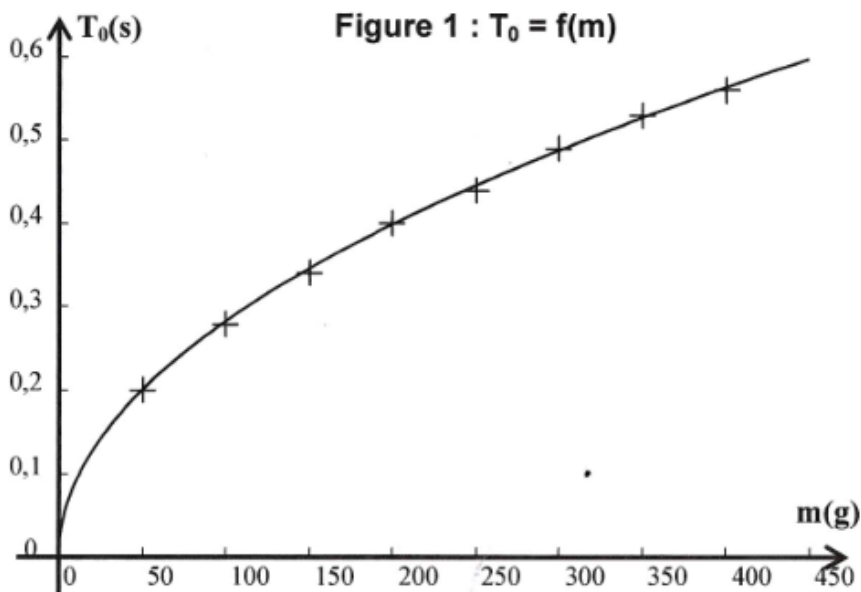
Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur  $k_r$  et de longueur à l'équilibre  $r_e$ .

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 :  $T_0 = f(m)$

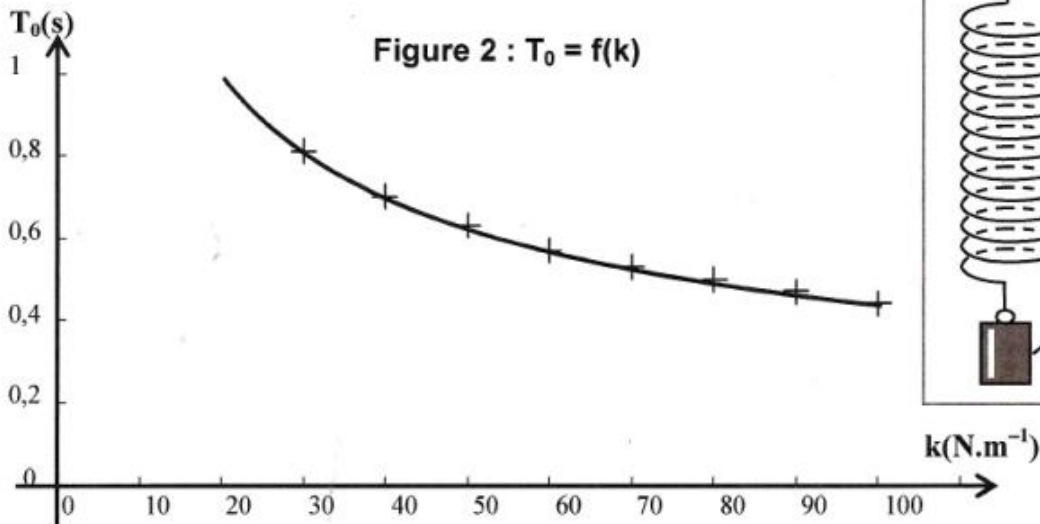


### Document 3 : étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

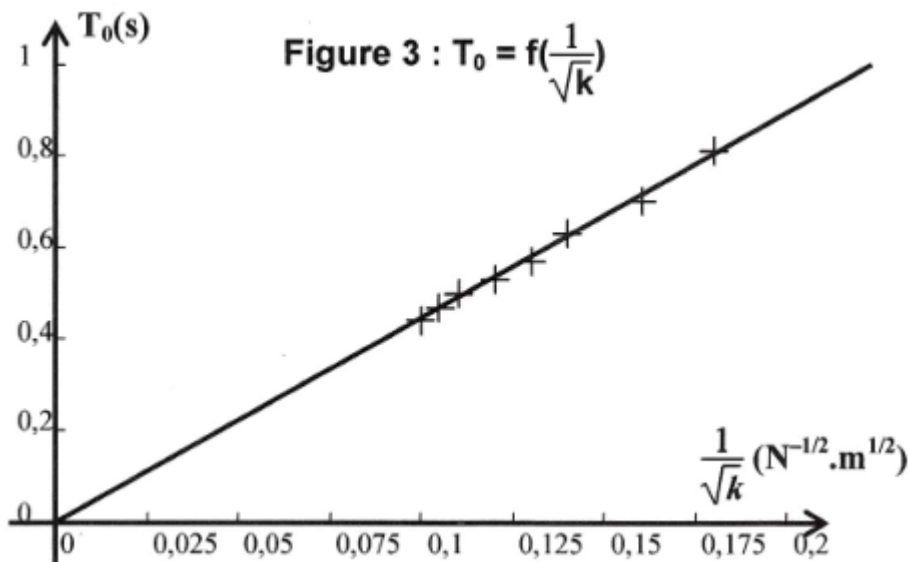
À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite l'influence de la constante de raideur  $k$  du ressort sur la période propre  $T_0$  des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse  $m = 0,500 \text{ kg}$  et on relève la période propre  $T_0$  des oscillations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



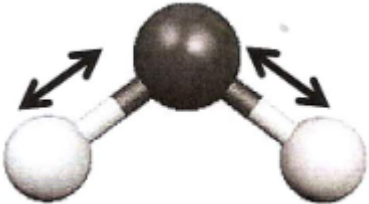
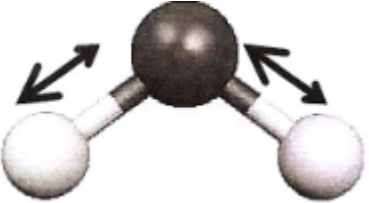
### Document 4 : Oscillateur solide-ressort

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

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

## 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 <math>3652\text{ cm}^{-1}</math> (soit pour une longueur d'onde de <math>2,74\text{ }\mu\text{m}</math>).</p> <p>Les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément.</p>	
<p>un mode de vibration d'élongation (stretching) antisymétrique situé à <math>3756\text{ cm}^{-1}</math> (soit pour une longueur d'onde de <math>2,66\text{ }\mu\text{m}</math>).</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 <math>1595\text{ cm}^{-1}</math> (soit pour une longueur d'onde de <math>6,27\text{ }\mu\text{m}</math>).</p> <p>L'angle entre les liaisons H-O-H oscille.</p>	