

## De la liaison covalente à la spectroscopie infra-rouge

Peu de questions dans cet exercice très axé sur la modélisation, mais beaucoup de documents à lire attentivement et à exploiter.

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  $f_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ Hz}$ .

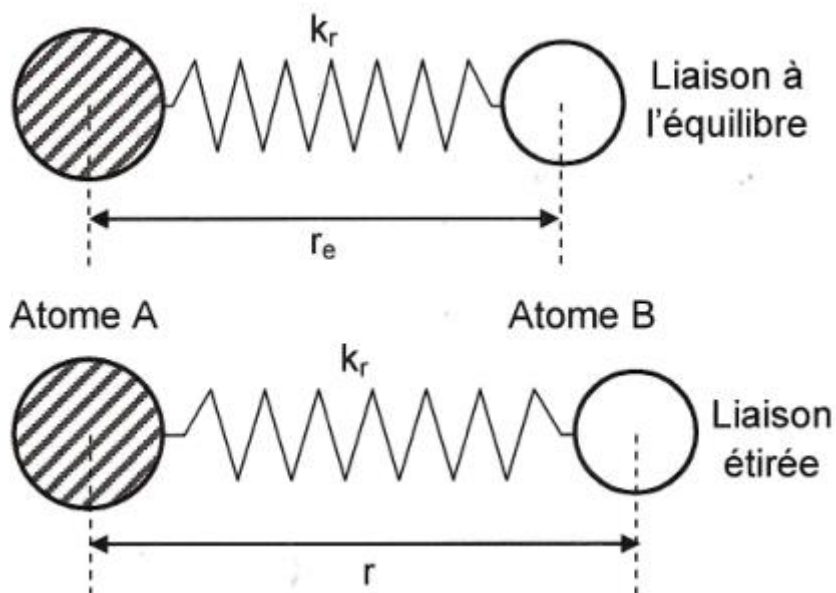
2.4. En calculant la longueur d'onde dans le vide associée à  $f_0$  et en supposant que le modèle précédent s'applique à la molécule d'eau, préciser à l'aide du document 5 s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou d'une de vibration de déformation.

#### 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**

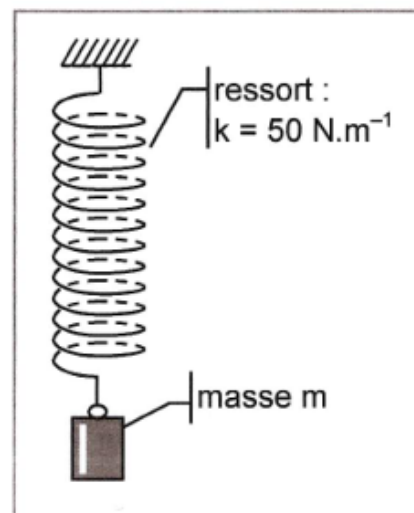
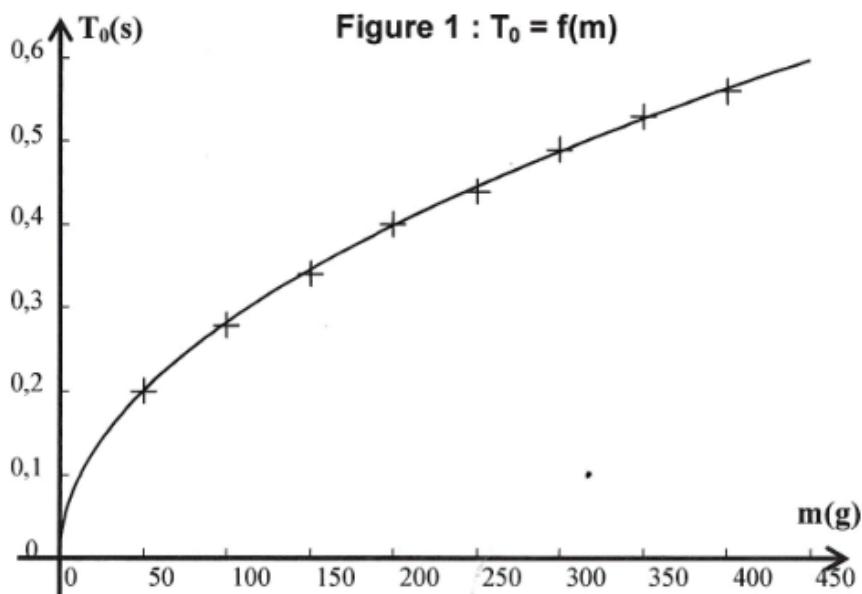
Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur  $k_r$  et de longueur à l'équilibre  $r_e$ .

**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 :  $T_0 = f(m)$

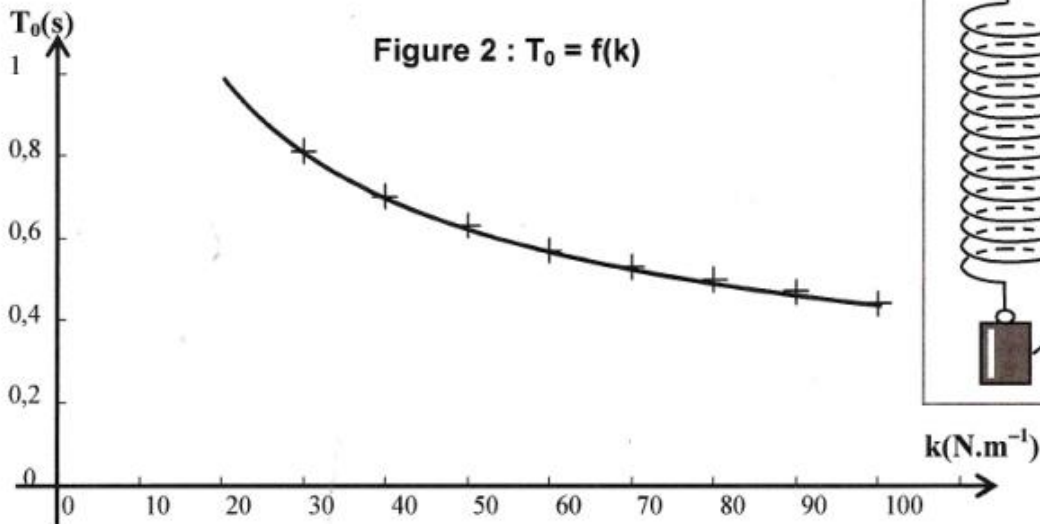


### Document 3 : étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

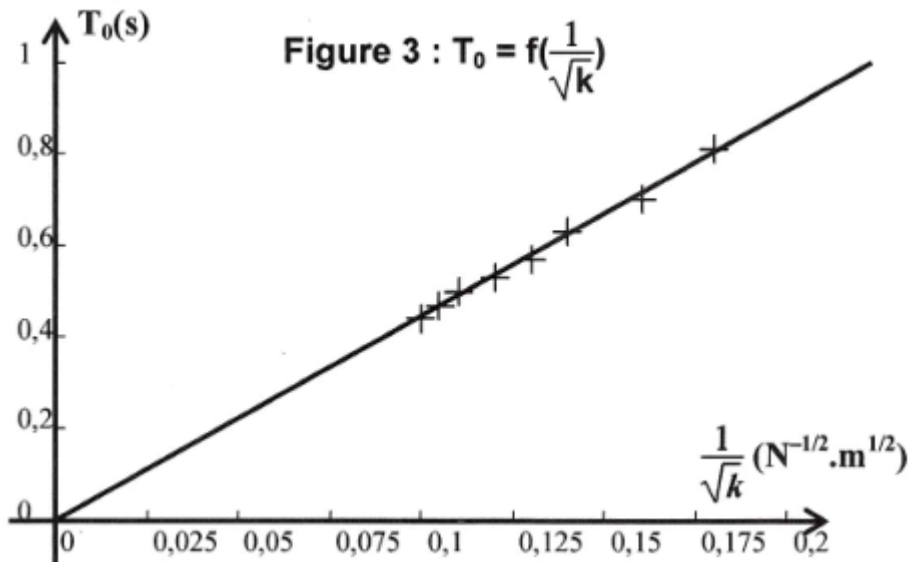
À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite l'influence de la constante de raideur  $k$  du ressort sur la période propre  $T_0$  des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse  $m = 0,500 \text{ kg}$  et on relève la période propre  $T_0$  des oscillations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



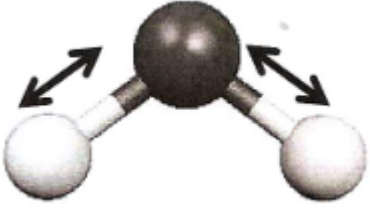
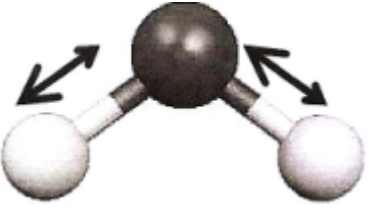
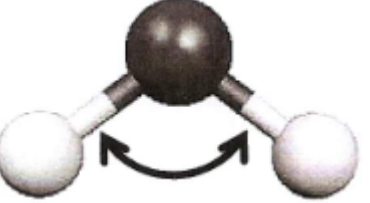
### Document 4 : Oscillateur solide-ressort

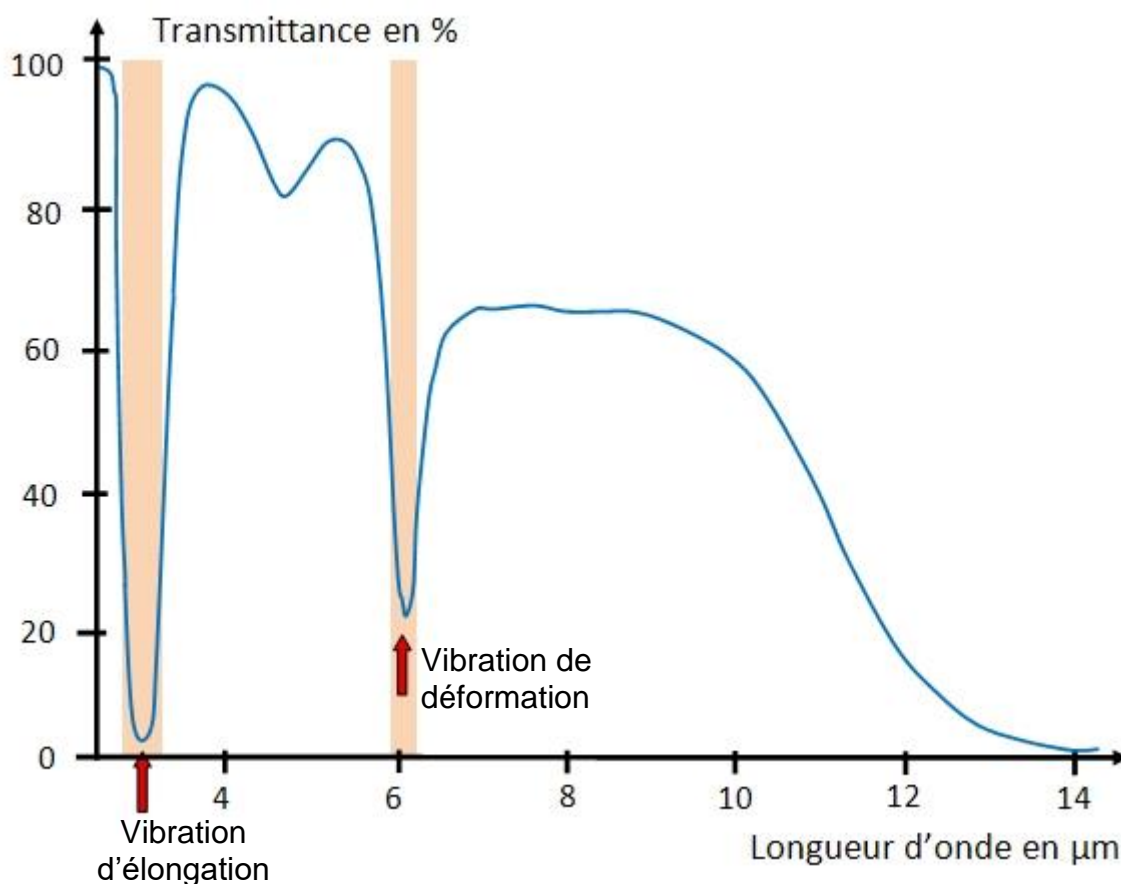
Un oscillateur lié, à chaque extrémité, à des masses  $m_A$  et  $m_B$  est équivalent à un oscillateur dont une extrémité est fixe et dont la masse  $m_r$ , dite masse réduite, fixée à l'extrémité du mobile est :

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

### 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>                              |  |



## L'alanine en infrarouge

L'alanine, acide aminé créé dans les cellules musculaires, a été isolée dès 1879. Actuellement, elle peut être synthétisée et utilisée dans la fabrication de produits pharmaceutiques. Les spectroscopies IR et RMN s'avèrent alors des techniques privilégiées pour analyser les produits obtenus.

### Données :

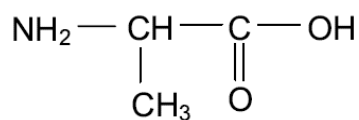
Masses molaires atomiques :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{Br}) = 80 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Bandes d'absorption IR de quelques liaisons :

| Liaison                  | Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------------------|------------------------------------|
| C-H                      | 2850 - 3020                        |
| C=O (aldéhyde)           | 1720 - 1740                        |
| C=O (acide carboxylique) | 1700 - 1720                        |
| C=O (ester)              | 1735 - 1750                        |
| C=O (acide aminé)        | 1590 - 1600                        |
| O-H (acide carboxylique) | 2500 - 3300 (bande large)          |
| O-H (alcool)             | 3200 - 3550                        |
| N-H (amine)              | 3250 - 3400                        |
| N-H (acide aminé)        | 2600 - 3100                        |

## 1. L'alanine

La formule semi-développée de l'alanine est :

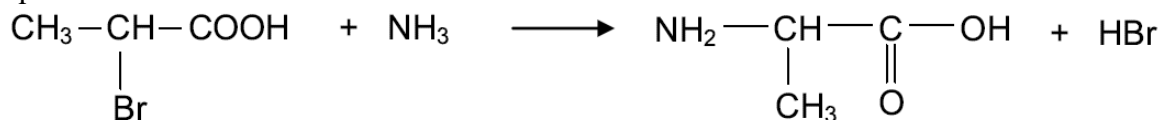


### 1.1. Molécule d'alanine.

- 1.1.1. Justifier que le nom donné à l'alanine en nomenclature officielle est l'acide 2-aminopropanoïque.
- 1.1.2. Pourquoi l'alanine présente-t-elle des stéréoisomères ?  
Donner leur représentation de Cram et préciser le type de relation de stéréoisomérisation qui les lie.

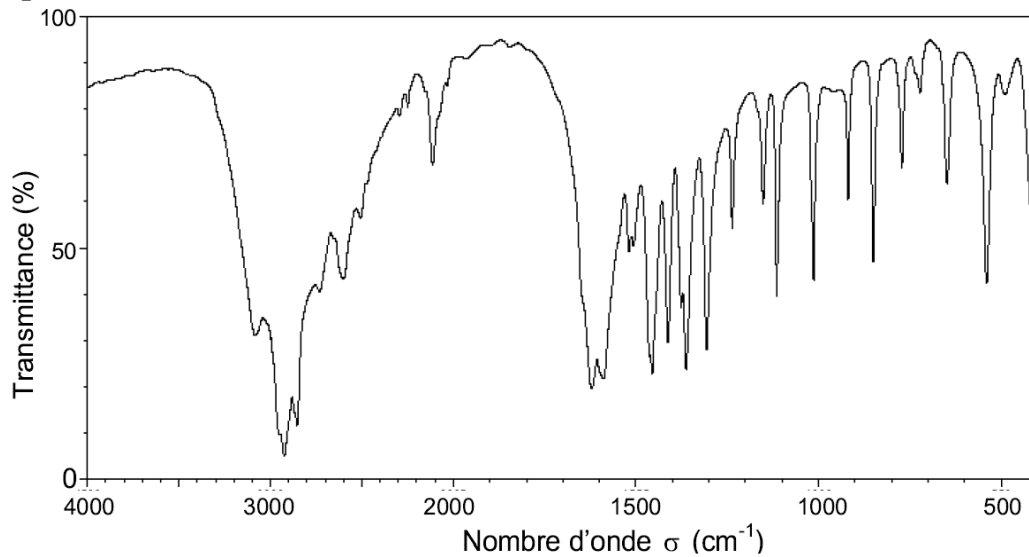
### 1.2. Synthèse de l'alanine.

L'une des voies de synthèse de l'alanine consiste à faire réagir l'ammoniac avec l'acide 2-bromopropanoïque. Le bilan de la synthèse peut être modélisé par la réaction chimique d'équation :

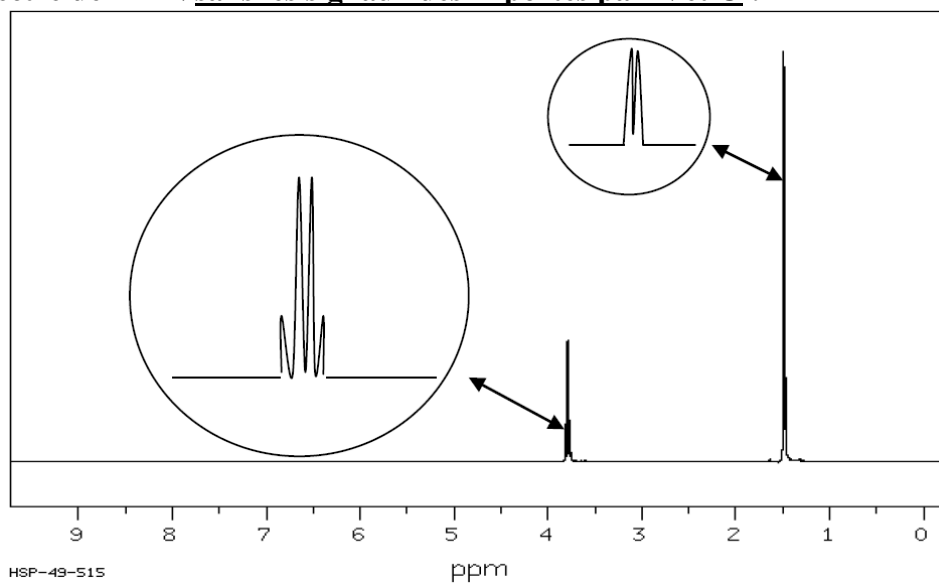


- 1.2.1. Déterminer la catégorie de cette réaction.
  - 1.2.2. Dans les conditions opératoires choisies pour la synthèse, le rendement est de 80 %, l'ammoniac, réactif le moins onéreux, étant mis en excès.  
Quelle masse d'acide 2-bromopropanoïque faut-il utiliser pour synthétiser 1,0 kg d'alanine ?
- 1.3. Spectres IR et RMN du proton de l'alanine.  
Pages suivantes, on dispose des spectres IR et RMN du proton de deux composés dont l'un des deux est l'alanine. Identifier les spectres correspondant à l'alanine. Justifier.

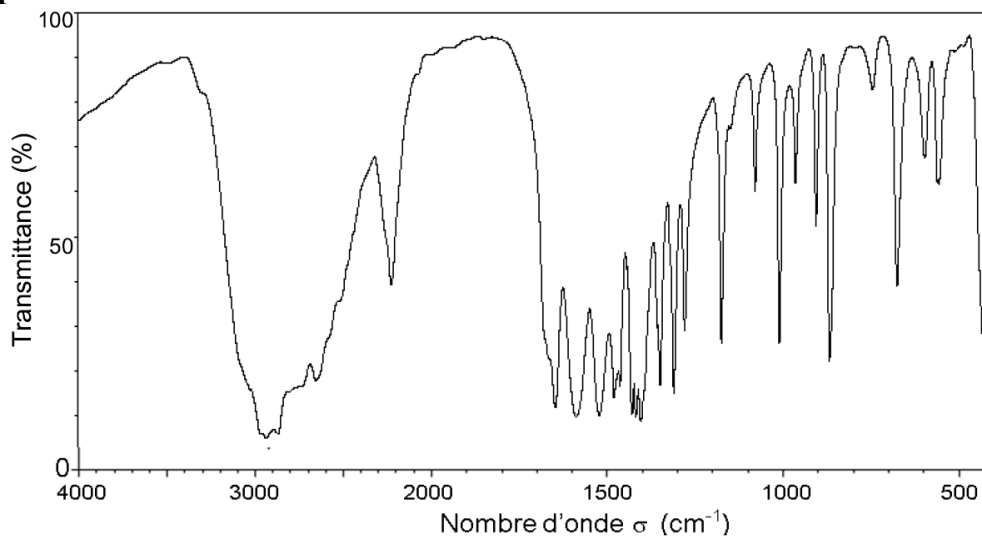
**Composé A, spectre IR :**



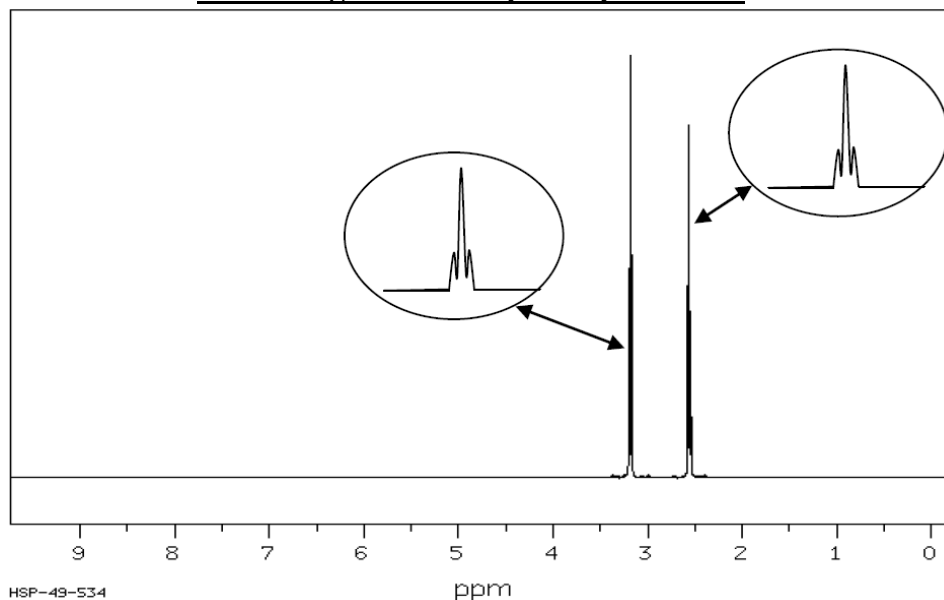
**Composé A, spectre de RMN sans les signaux des H portés par N et O :**



**Composé B, spectre IR :**



## Composé B, spectre de RMN sans les signaux des H portés par N et O :



### 2. Spectroscopie infrarouge

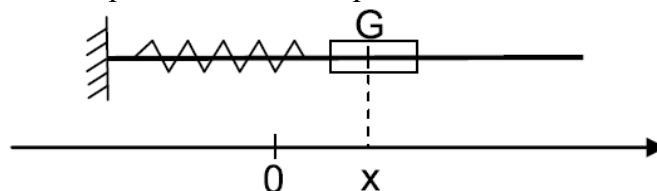
Les techniques de spectroscopie reposent sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière. L'absorption de certaines radiations infrarouges par une molécule organique provoque des vibrations moléculaires.

On s'intéresse aux vibrations d'élongation qui correspondent à une modification périodique de la distance entre deux atomes liés. Elles peuvent être étudiées en modélisant une liaison covalente par un oscillateur mécanique.

#### 2.1 Exemple d'oscillateur mécanique.

Un solide de masse  $m$  pouvant glisser sans frottement sur une tige horizontale et accroché à un ressort de raideur  $k$  comme l'indique la figure ci-dessous, constitue un exemple d'oscillateur mécanique.

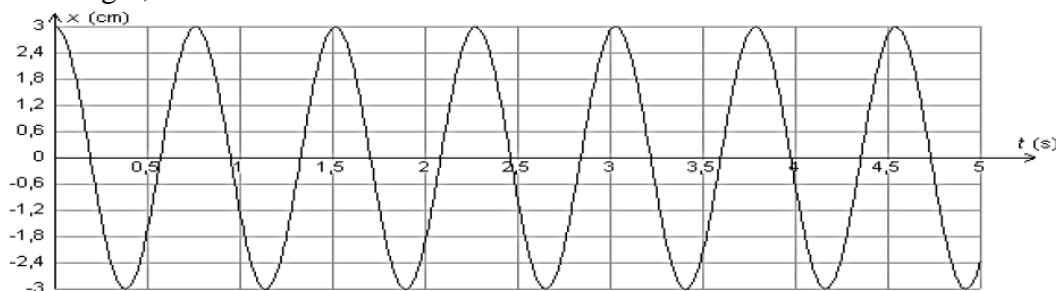
La position du solide est repérée sur l'axe  $Ox$  par l'abscisse de son centre d'inertie  $G$ .



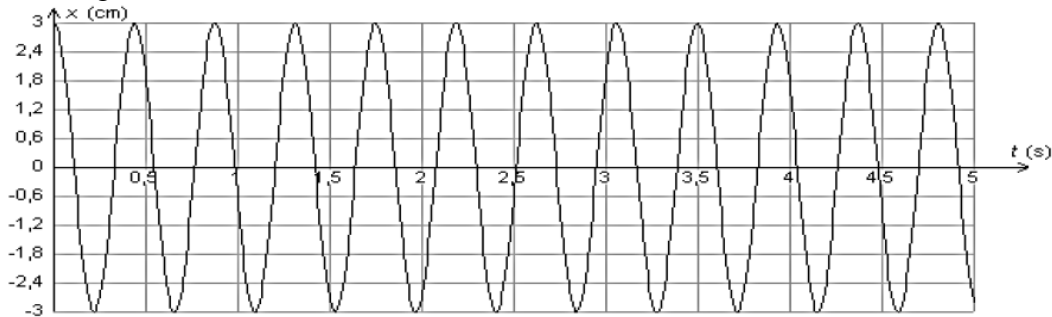
On réalise trois expériences pour étudier l'influence de différents paramètres sur les oscillations. Le solide est écarté de sa position d'équilibre, repérée par l'abscisse  $x = 0$ , de façon à étirer le ressort, puis est lâché sans vitesse initiale.

L'évolution de la position  $x$  en fonction du temps est représentée ci-après pour chaque expérience.

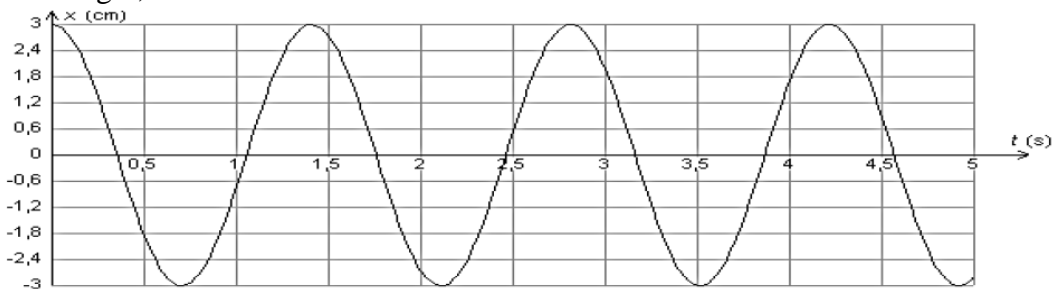
Courbe 1 :  $m = 145 \text{ g}$  ;  $k = 10 \text{ N.m}^{-1}$



Courbe 2 :  $m = 145 \text{ g}$  ;  $k = 30 \text{ N.m}^{-1}$



Courbe 3 :  $m = 500 \text{ g}$  ;  $k = 10 \text{ N.m}^{-1}$



Discuter, d'après les courbes 1 à 3, de l'influence de la masse  $m$  du solide et de la constante de raideur  $k$  du ressort sur les oscillations.

## 2.2 Vibration d'une liaison covalente.

La vibration de la liaison de covalence liant deux atomes A et B de masses respectives  $m_A$  et  $m_B$  est due à l'absorption d'une radiation électromagnétique dont le nombre d'onde  $\sigma$  s'exprime par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} \quad (\text{loi de Hooke})$$

avec

- $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$ , masse réduite du système des deux atomes A et B calculée à partir des masses atomiques respectives  $m_A$  et  $m_B$  des atomes A et B et exprimée en g ;
- $\alpha$  : constante de force de la liaison exprimée en  $\text{g.s}^{-2}$  ;
- $c$  : célérité de la lumière dans le vide en  $\text{cm.s}^{-1}$ , égale à  $3,00 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$  ;
- $\sigma$  : nombre d'onde de la radiation absorbée exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

### Données :

- Masses atomiques :  
 $m_H = 1,67 \times 10^{-24} \text{ g}$  ;  $m_C = 1,99 \times 10^{-23} \text{ g}$  ;  $m_O = 2,66 \times 10^{-23} \text{ g}$  ;
- Constante de force de la liaison C – H :  $\alpha = 5,0 \times 10^5 \text{ g.s}^{-2}$  ;
- Relation liant longueur d'onde et nombre d'onde :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ .

2.2.1 Retrouver l'unité du nombre d'onde  $\sigma$  par une analyse dimensionnelle.

2.2.2 Calculer le nombre d'onde correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison C – H. Comparer le résultat aux données.

2.2.3 Dans les acides carboxyliques, l'absorption du rayonnement IR par la liaison simple C – O du groupe d'atomes C – OH est observée vers  $1300 \text{ cm}^{-1}$  alors que celle de la liaison double C = O est observée aux alentours de  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Sachant que les masses réduites des groupes d'atomes C – OH et C = O, peuvent être considérées comme étant égales, proposer une explication.



## Etude d'un lanceur de flipper

Les flippers sont des jeux qui ont connu un franc succès dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle.

Le principe est de marquer le maximum de points à l'aide d'une bille métallique en mouvement sur un plateau de jeu incliné et séparé du joueur par une vitre. Le joueur, par action de petits leviers (les flippers) renvoie la bille vers le haut du plateau et cherche à éviter qu'elle n'atteigne le point le plus bas du plateau où la bille chute et la partie est alors perdue.

Au début de la partie, le joueur actionne une poignée qui comprime un ressort et permet de propulser la bille dans la rampe de lancement qui débouche sur le plateau de jeu. Ce dispositif, appelé « lance-billes », permet la mise en jeu de la bille mais n'est plus utilisé dans la suite de la partie.



Figure 1 : Vues d'ensemble d'un flipper

Dans ce problème, on souhaite déterminer si un ressort vendu sur un site marchand (Document 1) pourra être utilisé pour remplacer un ressort défectueux du lance-billes du flipper.

### Document 1 : Annonce extraite d'un site marchand concernant un ressort de flipper

**Description** **Livraison et paiements** [Signaler l'objet](#)

**Français** ⓘ

Numéro de l'objet **330394711603**

Le vendeur assume l'entière responsabilité de cette annonce.

Dernière mise à jour : 27 mai 2017 12:08:56 Paris [Afficher toutes les modifications](#)

**Caractéristiques de l'objet**

État : neuf

Caractéristiques : raideur  $33 \text{ N.m}^{-1}$  ; écrasement maximal  $\Delta\ell = 90 \text{ mm}$ .

## 1. Détermination expérimentale de la constante de raideur du ressort

Les propriétés élastiques du ressort sont caractérisées par une grandeur appelée « constante de raideur », généralement notée  $k$  et exprimée en  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Afin d'en déterminer expérimentalement la valeur on réalise un dispositif expérimental dont le schéma est représenté sur la figure 2.

Pour cette étude :

- la masse du ressort est supposée négligeable devant celle de la masse marquée, notée  $m$  ;
- le référentiel est le référentiel du laboratoire et le système est la masse marquée de centre G ;
- on néglige les effets des frottements ;
- la position du centre G de la masse marquée est repérée par son abscisse  $x(t)$  ;
- $g$  représente la valeur de l'intensité de pesanteur terrestre.

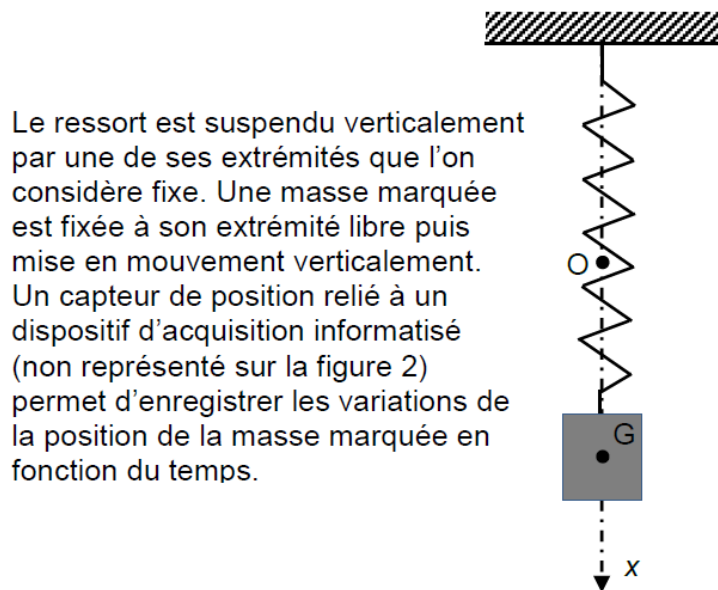


Figure 2 : schéma du dispositif expérimental

Trois expériences sont réalisées par un expérimentateur et les trois enregistrements obtenus sont présentés dans le document 2.

**1.1.** En comparant les enregistrements 1 et 2, identifier précisément la modification effectuée par l'expérimentateur entre l'expérience 1 et l'expérience 2.

**1.2.** L'amplitude du mouvement du point G a-t-elle une influence sur sa période ? Justifier votre réponse.

**1.3.** Que peut-on dire de l'influence de la masse sur la période des oscillations ?

**1.4.** Influence de la constante de raideur du ressort

**1.4.1.** Ces trois enregistrements permettent-ils d'affirmer que la constante de raideur  $k$  du ressort a une influence sur la période des oscillations ? Justifier votre réponse.

**1.4.2.** Proposer une expérience supplémentaire permettant de conclure sur ce point.

**1.5.** On propose trois expressions pour la période  $T_0$  des oscillations :

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

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

$$(3) T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m \cdot g}{k}}$$

1.5.1. En utilisant les résultats des questions précédentes, montrer que l'expression (1) ne convient pas.

1.5.2. Par une analyse dimensionnelle, montrer que l'expression (3) ne convient pas et que, par contre, l'expression (2) est homogène.

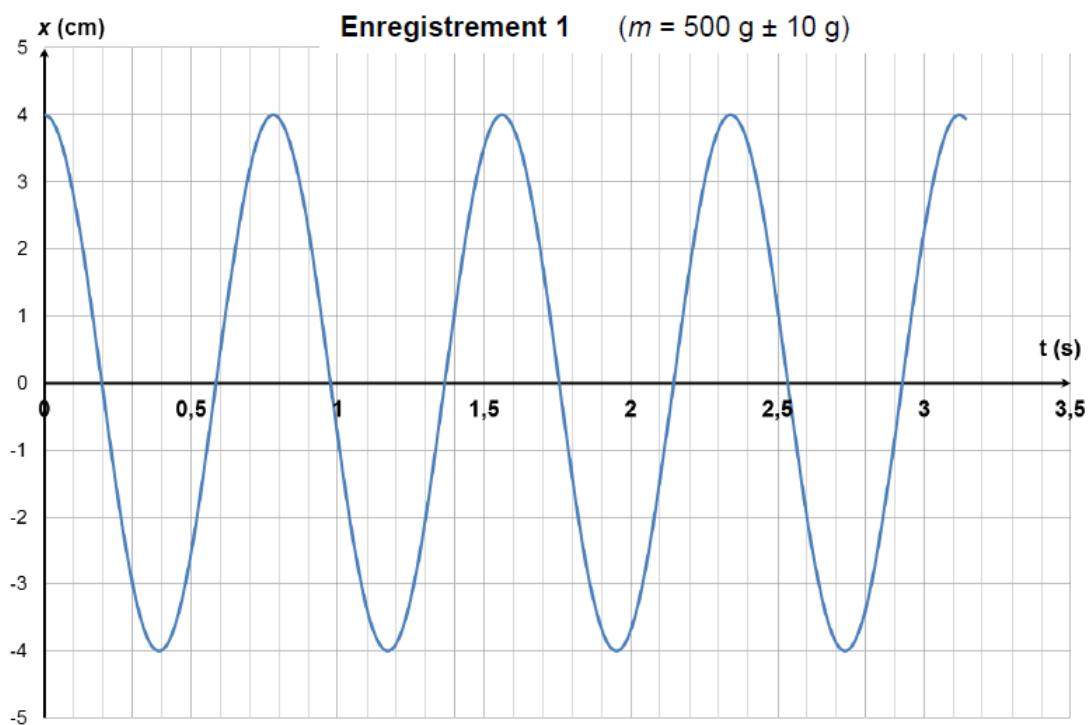
1.6. On admet que la période des oscillations du système est donnée par l'expression :  $T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$ .

Déterminer le plus précisément possible et en expliquant votre démarche la valeur de la période  $T_0$  des oscillations de l'expérience correspondant à l'enregistrement 1.

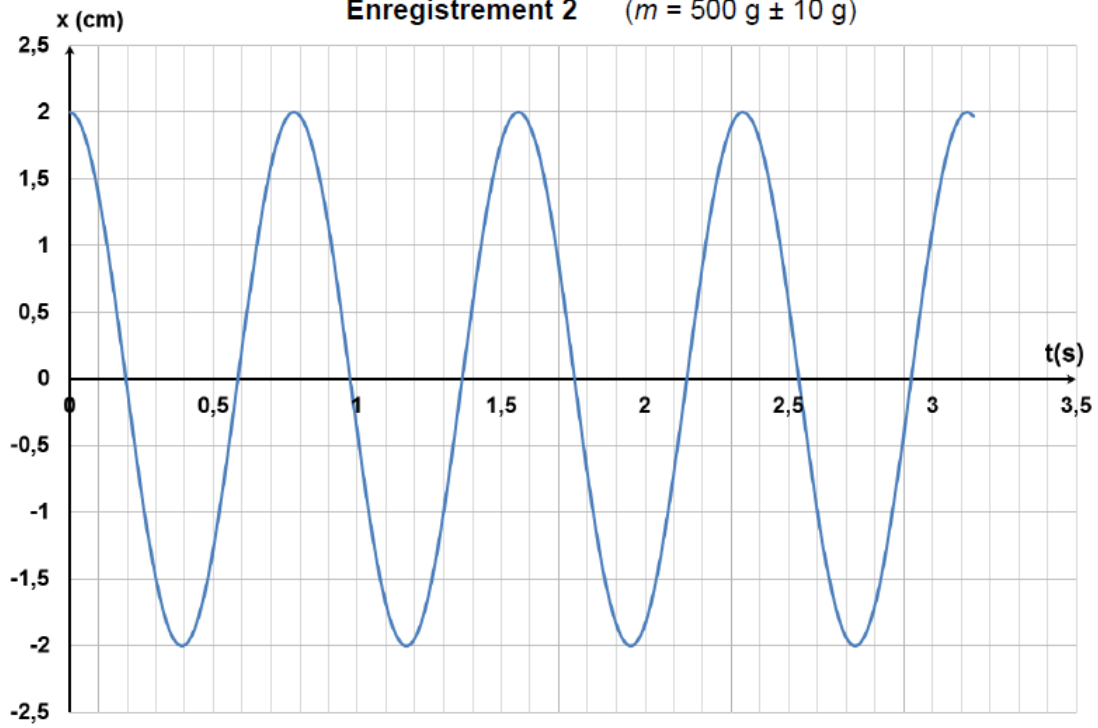
1.7. Les caractéristiques fournies pour le ressort sur le site marchand sont-elles validées par ces expériences ?

### Document 2 : Enregistrements expérimentaux

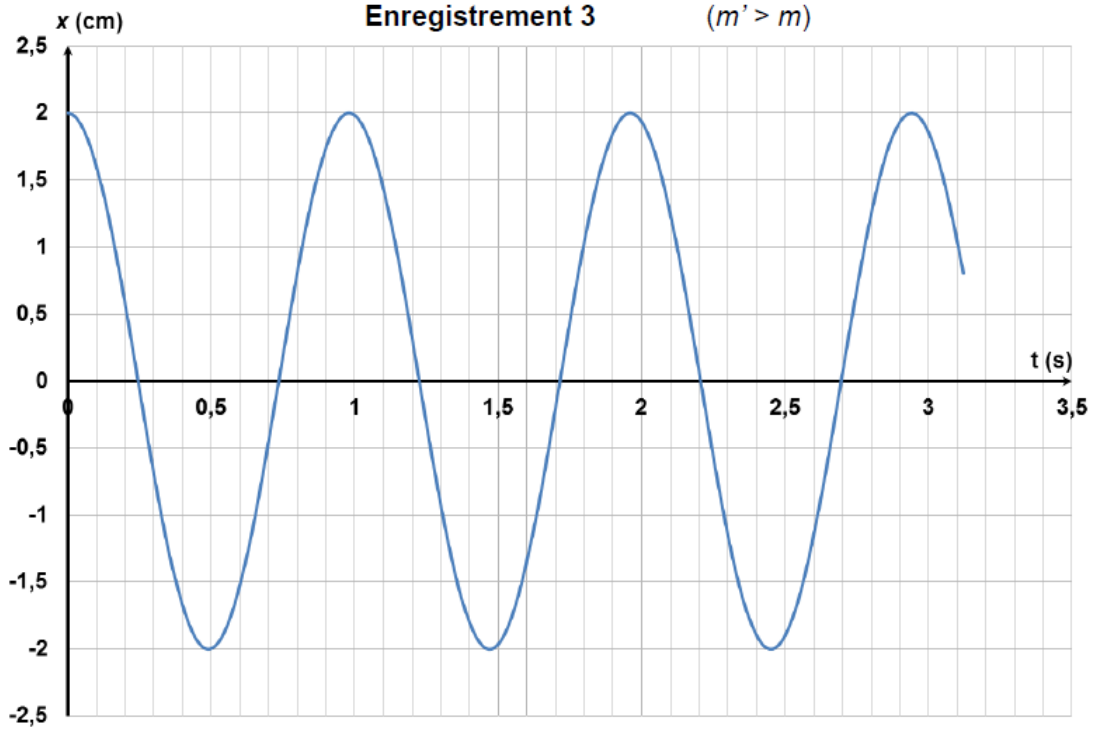
Les enregistrements ci-dessous ont été obtenus par un dispositif d'acquisition qui a permis d'enregistrer les positions du point G représenté sur la figure 2.



**Enregistrement 2** ( $m = 500 \text{ g} \pm 10 \text{ g}$ )



**Enregistrement 3** ( $m' > m$ )

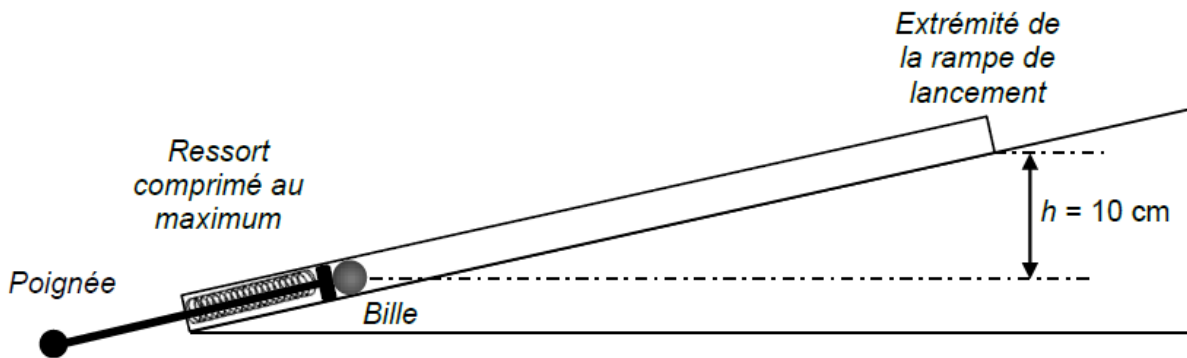


## 2. Évaluation des performances du ressort

On souhaite s'assurer que le ressort proposé par le vendeur permettra à la bille de flipper d'atteindre l'extrémité de la rampe de lancement pour déboucher dans le plateau de jeu.

**Données :**

- masse de la bille :  $m = 100 \text{ g}$  ;
- intensité de la pesanteur :  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$  ;
- hauteur de la rampe de lancement :  $h = 10 \text{ cm}$  ;



**Figure 3 : Dispositif simplifié de la rampe de lancement**

- énergie potentielle élastique :

L'énergie potentielle élastique est l'énergie emmagasinée par un objet lorsqu'il est déformé. Cette énergie est convertie en une autre forme d'énergie lorsque l'objet est relâché.

Pour un ressort, on peut considérer que l'énergie potentielle élastique s'écrit :

$$E_{pe} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \Delta l^2$$

$E_{pe}$  : énergie potentielle élastique (J) ;  
 $k$  : constante de raideur du ressort ( $\text{N.m}^{-1}$ ) ;  
 $\Delta l$  : variation de longueur du ressort lorsqu'il est comprimé ou étiré (m).

En réalisant un raisonnement énergétique simple (en négligeant toute perte d'énergie), montrer que l'énergie élastique emmagasinée par le ressort est suffisante pour permettre à la bille d'atteindre l'extrémité de la rampe de lancement. Calculer la vitesse atteinte par la bille à l'extrémité de la rampe de lancement.

*Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.*