

Extrait Agro-Véto TB 2023

Partie B : Modélisation mécanique des modes de vibration de la molécule de CO₂

La configuration électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$, celle de l'atome d'oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$.

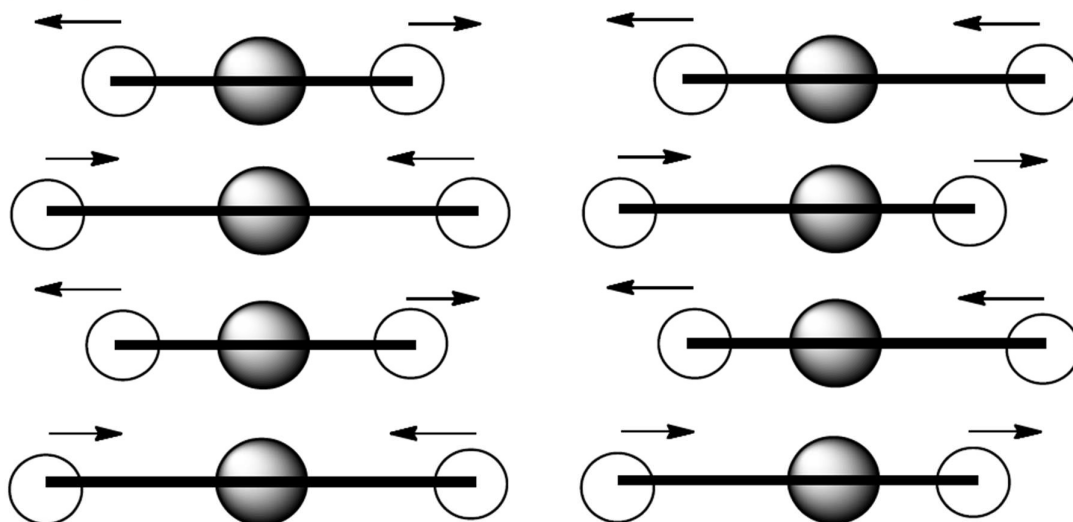
B1. Dédurre de leur configuration électronique la position des éléments carbone et oxygène dans la classification périodique.

B2. Écrire la formule de Lewis du dioxyde de carbone CO₂. Représenter la molécule dans le modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

B3. Justifier le caractère polaire de la liaison CO en précisant le sens de ce moment dipolaire de liaison. Conclure sur l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent pour la molécule de CO₂.

Le rayonnement infrarouge est capable d'exciter les modes de vibration des molécules. Pour qu'une molécule absorbe un rayonnement infrarouge, il faut que le moment dipolaire de la molécule varie lors de la vibration. Cette vibration est alors qualifiée d'active en infrarouge.

Dans le cas de la molécule de CO₂, il existe deux modes de vibration d'élongation (on ne s'intéressera pas aux vibrations de déformation) qui sont nommés vibration d'élongation symétrique et antisymétrique.



vibration d'élongation symétrique
 $\sigma = 1388 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda = 7,20 \text{ }\mu\text{m}$

vibration d'élongation antisymétrique
 $\sigma = 2349 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda = 4,26 \text{ }\mu\text{m}$

Figure 2 : Schématisation des vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique de la molécule de CO₂

B4. Indiquer en le justifiant combien de modes d'élongation sont actifs dans le domaine spectral des infrarouges pour la molécule de CO₂.

Pour étudier les vibrations de la molécule de CO_2 , les atomes sont assimilés à des points matériels de masse m_1 pour l'atome d'oxygène et de masse m_2 pour l'atome de carbone. On suppose que chaque liaison CO est indépendante de l'autre et qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux atomes extrêmes d'oxygène de la molécule. De plus, chaque molécule forme un système isolé pour lequel l'action de la pesanteur est négligée.

Les trois atomes se déplacent suivant une direction unique repérée par un vecteur unitaire $\vec{u}_x$. À l'équilibre, les deux liaisons ont la même longueur et l'atome de carbone, noté 2 est au centre d'inertie de la molécule. Hors équilibre, chaque atome est repéré par rapport à sa position d'équilibre par les abscisses x_1 , x_2 et x_3 . (Figure 3)

La vibration d'une liaison entre atomes dans une molécule peut être modélisée par celle de masses à l'extrémité d'un ressort.

La force de rappel d'un ressort est de la forme $\vec{f} = \pm k(\ell - \ell_0)\vec{u}_x$ où k est la constante de raideur du ressort, ℓ_0 est sa longueur à l'équilibre et ℓ sa longueur hors équilibre. Le signe + ou - dans la relation dépend du signe de l'élongation ($\ell - \ell_0$) et de la nécessité d'orienter la force dans un sens cohérent par rapport au vecteur unitaire.

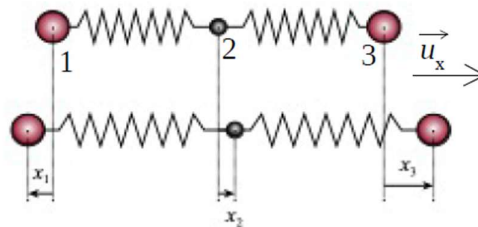


Figure 3 : Vibration de la molécule de dioxyde de carbone
 x_1, x_2, x_3 sont des grandeurs algébriques ($x_1 < 0, x_2 > 0, x_3 > 0$)

B5. À partir des notations de la figure 3, exprimer les forces $\vec{f}_1$ et $\vec{f}_3$ qu'exercent les ressorts sur les atomes d'oxygène 1 et 3 en fonction de k, x_1, x_2, x_3 et $\vec{u}_x$.

Pour appliquer la relation fondamentale de la dynamique ou théorème du centre d'inertie, il faut se placer dans un référentiel galiléen.

B6. Rappeler la définition d'un référentiel galiléen.

B7. Indiquer la raison pour laquelle le référentiel lié au centre de masse, ou centre d'inertie de la molécule est un référentiel galiléen.

B8. On appelle G le centre de masse ou centre d'inertie de la molécule de CO_2 . Ce point est sur l'axe du mouvement.

On appelle M_1, M_2 et M_3 les points de l'espace correspondant aux positions des atomes.

On note $\vec{M}_{\text{eq}} \vec{M}_1 = x_1 \vec{u}_x$ où M_{eq} est la position d'équilibre du point M_1 .

Une notation équivalente s'applique aux deux autres atomes.

La relation barycentrique du centre de masse peut s'écrire à chaque instant :

$$m_1 \vec{GM}_1 + m_2 \vec{GM}_2 + m_1 \vec{GM}_3 = \vec{0}$$

Montrer que cette relation de définition du centre de masse en un point G appliquée aussi à la position d'équilibre des trois atomes conduit entre les élongations, à la relation suivante :

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_1 x_3 = 0 \quad (\text{équation 1})$$

Cette relation, même non démontrée, pourra être utilisée pour la suite de cette partie.

B9. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'atome 1 d'oxygène et en utilisant l'équation 1 pour éliminer x_2 , établir l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) k x_1 + \frac{k}{m_2} x_3 = 0 \quad (\text{équation 2})$$

B10. Par la même méthode mais appliquée à l'atome 3 d'oxygène, établir une autre équation différentielle analogue, nommée équation 3.

La résolution du système formé par les équations 2 et 3 conduit à la recherche des solutions harmoniques du système. Pour cela, on pose pour les grandeurs $x_1(t)$ et $x_3(t)$ les expressions suivantes : $x_1(t) = A_1 \sin(\omega t)$ et $x_3(t) = A_3 \sin(\omega t)$ où ω est la pulsation des vibrations et les grandeurs A_1 et A_3 sont les amplitudes des vibrations.

B11. Montrer que l'on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \left(-\omega^2 + \frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2} \right) A_1 + \frac{k}{m_2} A_3 = 0 \\ \frac{k}{m_2} A_1 + \left(-\omega^2 + \frac{k}{m_1} + \frac{k}{m_2} \right) A_3 = 0 \end{cases} \quad (\text{équation 4})$$

B12. Pour que le système nommé équation 4 admette des solutions non nulles, cela implique une relation entre ω , k , m_1 et m_2 . Établir cette relation.

B13. Exprimer les deux pulsations propres notées ω_1 pour la plus petite et ω_2 pour la plus grande.

B14. Calculer numériquement ω_1 et ω_2 .

B15. En reportant les expressions de ω_1 et ω_2 dans l'équation 4, associer chaque pulsation au mode de vibration symétrique ou antisymétrique.

B16. Pour un rayonnement infrarouge, la pulsation ω , la longueur d'onde λ et la célérité de l'onde c sont reliées par la relation : $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$. Retrouver les deux longueurs d'onde annoncées sur la figure 2.

Données utiles à la partie B :

Numéro atomique : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$

Électronégativité dans l'échelle de Pauling : $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$

Masse des atomes : $m_1 = 2,66 \times 10^{-26} \text{ kg}$; $m_2 = 1,99 \times 10^{-26} \text{ kg}$

Constante de raideur : $k = 1,42 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Célérité des ondes électromagnétiques dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

