II-2-SPECTRE DE VIBRATION (INFRA ROUGE)

L'intervalle de la spectroscopie IR se constitue de 3 zones différentes

1. **IR proche (Near)** λ : 0,75μ m → 2,5μm ; ῡ: 13000 →4000 cm^{-1}
2. **IR moyen (Middle).** λ : 2,5 μm → 50 μm ; ῡ: 4000 → 200 cm^{-1}
3. **IR lointin (far IR).** λ : 50 μm → 100 μm ; ῡ: 200 → 10 cm^{-1}

La spectroscopie IR présente une absorption d'une radiation lumineux par une molécule en vibration

II-2-1- Etude quantitative de l'énergie de vibration

Dans le cas d'une molécule biatomique dissymétrique, la distance r, qui dans l'étude de la rotation était considérée comme fixe, varie entre deux valeurs extrême r_{max} et r_{min} autour de la position d'équilibre r_e fig. II-2-1

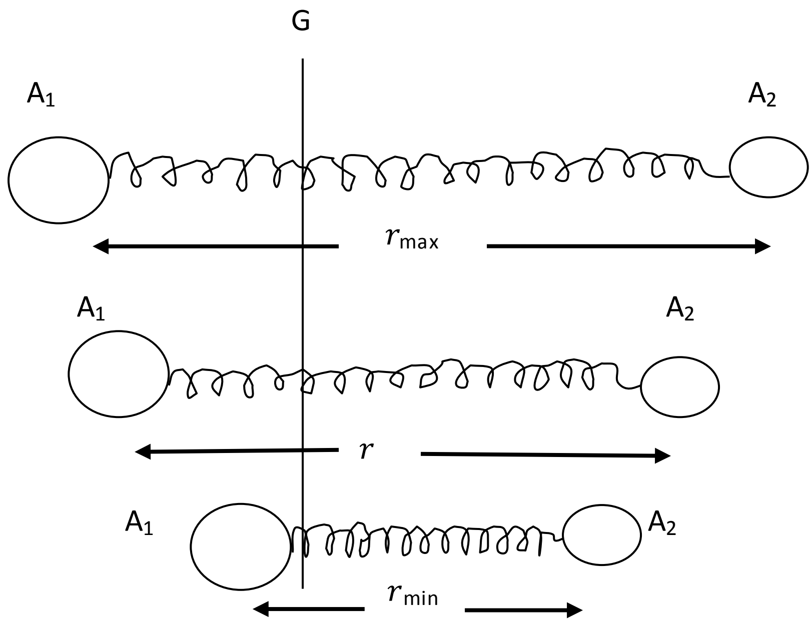

figure-II-2-1 vibration d'une molécule biatomique dissymétrique

II-2- 1-Calcule de la fréquence de vibration

les distance r_1 et r_2 de chaque atome du centre de gravité, sont définies comme cela à été mentionné l'or, de l'étude de la rotation

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_1+r_2}{m_1+m_2} = \frac{r}{m_1+m_2}$$

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1+m_2} \quad ; \; r_2 = \frac{m_1 r}{m_1+m_2}$$

les forces f_1 et f_2 agissent sur A_1 et A_2 sont définie comme suit :

$f_1 = m_1\gamma_1$ et $f_2 = m_2\gamma_2$ ou $\gamma_1 = \frac{d^2 r_1}{dt2}$, $\gamma_2 = \frac{d^2 r_2}{dt2}$

$\gamma_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{d^2 r}{dt^2}$, $\gamma_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{d^2 r}{dt^2}$

La force f_1 d'attraction de A_1 par A_2:

$f_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\frac{d^2 r}{dt^2}$ 13

la force f_2 d'attraction de A_2 par A_1:

$f_2 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\frac{d^2 r}{dt^2}$..............................14

puisque le centre de gravité est immobile, les expressions de ces 2 forces sont égales; $\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} = \mu$

- **Approximation de l'oscillateur harmonique**

Lorsque le mouvement de vibration est assimilé à celui d'un ressort parfaitement élastique, la force f de rappel est proportionnelle à l'écart $r - r_e$ de son élongation r avec sa position d'équilibre r_e

$$f = \mu\frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad ....14$$

(-) indique que la force est en sens opposé au mouvement . or $r = x + r_e$ ou r_e est constante .

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad , \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$\Rightarrow \quad \mu\frac{d^2 x}{dt^2} = -k\,x \quad ....16$$

L'équation N°= 16 est une équation différentielle sa solution est du type .

$$x = x_0 \sin 2\pi\upsilon t$$

$$v_x = \frac{dx}{dt} = 2\pi\upsilon x_0 \cos 2\pi\upsilon t \quad ....17$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -4\pi^2\upsilon^2 x_0 \sin 2\pi\upsilon t$$

En remplace dans l'éq , N°=16

$$-4\pi^2 x\upsilon^2 x_0 \sin 2\pi\upsilon\, t = -k.x_0 \sin 2\pi\upsilon\, t$$

$k = 4\pi^2\upsilon^2\mu \quad \Rightarrow \quad \upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$; …………….18

(ce qui constitue la loi de Hooke)

$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ …………………..18'

k constante de force de la liaison, μ masse réduite des deux atomes

C vitesse de la lumière , $\bar{\upsilon}$ nombre d'onde s'exprime en cm^{-1}

II-2- 2- Expression de l'énergie de vibration

Dans le cas de la vibration, on considère la somme de l'énergie cinétique Ec et l'énergie potentielle Ep .

$E_V = E_C + E_P \qquad E_C = \frac{1}{2}\mu v_x^2 \qquad E_P = -\int_0^{x_0} f.dx$

$E_P = -\int_0^{x_0} -kx\,dx = \frac{1}{2}kx_0^2$

$E_V = \frac{1}{2}\mu v_x^2 + \frac{1}{2}kx_0^2$

Pour éviter d'intervenir les 2 types d'énergie, on peut se placer dans le cas de l'amplitude maximale (ou minimal).

La vitesse et l'énergie cinétique sont nulles .

$E_V = \frac{1}{2}kx_0^2 \quad , \quad x_0 = r_{max} - r_2 = r_e - r_{min}$

$E_V = \frac{1}{2}4\pi^2\upsilon^2\mu x_0^2$

$E_V = 2\pi^2\upsilon^2\mu x_0^2$ ………………………. 19

Le trace de la courbe $Ev = f(x_0)$ montre que l'énergie de vibration dépend de l'amplitude selon une équation parabolique fig. II-2-2 .

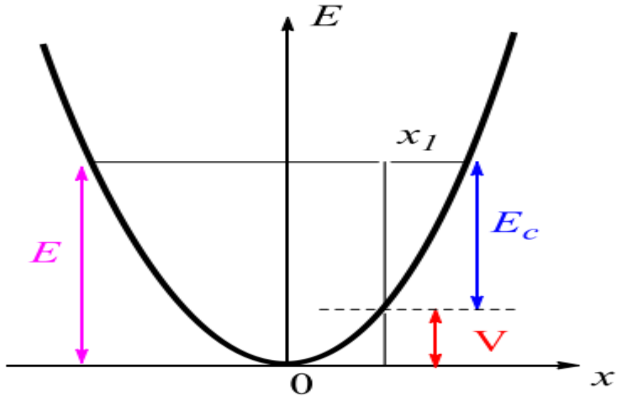

figure-II-2-2 l'énergie de vibration en fonction de l'amplitude selon une équation parabolique.