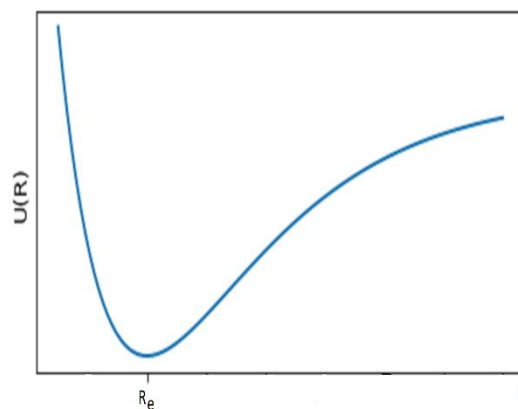
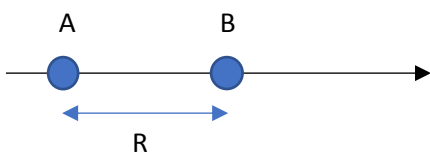


# Exercice 1 - CPGE

## Déplacement isotopique de la fréquence de vibration d'une molécule diatomique

Une molécule diatomique AB est constituée de deux noyaux A et B (de masses  $m_A$  et  $m_B$ ) et d'électrons. Dans la mesure où nous ne nous intéresserons ici qu'au mouvement de vibration des deux noyaux, nous allons supposer que la molécule est isolée et qu'elle ne tourne pas sur elle-même. Le mouvement de vibration des noyaux se fait dans une énergie potentielle  $U(R)$ , où  $R$  est la distance internucléaire AB ( $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ , où  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  sont les positions de A et B dans un référentiel galiléen). Cette énergie  $U(R)$  représente les énergies électrostatiques des constituants de la molécule et l'énergie cinétique des électrons. Dans la mesure où cette énergie  $U(R)$  ne dépend que de la charge des 2 noyaux A et B, elle sera la même si A est remplacé par un autre isotope A' (de masse  $m'_A$ ), et B par B' (de masse  $m'_B$ ).



1. Dans la suite le mouvement des noyaux sera traité dans le cadre de la mécanique newtonienne. Montrer que, tant qu'on s'intéresse à une vibration de petite amplitude au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre, on peut assimiler la liaison chimique AB à un « ressort » de raideur  $k = \frac{d^2U}{dR^2}(R = R_e)$  et de longueur au repos  $R_e$ .

La distance internucléaire d'équilibre est  $R_e$  (puisque  $\frac{dU}{dR}(R = R_e) = 0$ ). Puisqu'on s'intéresse aux vibrations de petite amplitude, on a  $R(t) = R_e + r(t)$  avec  $|r| \ll R_e$ . On peut donc faire un développement limité à l'ordre 2 de  $U(R)$  au voisinage de  $R_e$  :

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{d^2U}{dR^2}(R_e) \frac{(R-R_e)^2}{2} = U(R_e) + \frac{k}{2} (R - R_e)^2 \quad (1 \text{ point})$$

C'est (à une constante additive près) l'énergie potentielle d'un ressort de raideur  $k$  et de longueur au repos  $R_e$ . (1 point)

La constante additive  $U(R_e)$  disparaît dans le calcul des forces agissant sur A et B (qui s'obtiennent par dérivation de  $U(R)$ ) ;

En d'autres termes, on a assimilé le fond du puits de potentiel autour de  $R = R_e$  à une parabole.

2.a. En écrivant la relation fondamentale de la dynamique pour chacun des deux noyaux, déterminer l'équation différentielle vérifiée par  $R(t)$ .

$$\text{La force exercée sur B s'écrit } \vec{F}_B = -\overrightarrow{\text{grad}}_B U(R) = -\frac{dU(R_B-R_A)}{dR_B} \vec{u}_R = -\frac{dU(R)}{dR} \vec{u}_R = -k(R - R_e) \vec{u}_R ;$$

De même, celle exercée sur A est  $\vec{F}_A = -\overrightarrow{\text{grad}}_A U(R) = -\frac{dU(R_B-R_A)}{dR_A} \vec{u}_R = +\frac{dU(R)}{dR} \vec{u}_R = -\vec{F}_B$  (sans surprise, puisque le système est isolé) (1 point)

D'où les relations fondamentales de la dynamique pour B et A :  $m_B \ddot{R}_B = -k(R - R_e)$  et  $m_A \ddot{R}_A = +k(R - R_e)$ . (1 point)

(je les fais écrire ces 2 relations parce que je crains que certains profs de sup n'aient pas traité la décomposition du problème à deux corps et la masse réduite (qui, en sup, se traite au cours du second semestre, mais éventuellement après le mois de mars), l'objectif étant de ne pas (trop) pénaliser les candidats de sup qui ne l'ont pas encore vu)

2.b. Exprimer la fréquence  $f$  des (petites) oscillations de la molécule AB, en fonction de  $m_A$ ,  $m_B$  et  $k$ .

Des 2 relations précédentes, on tire  $\ddot{R} = \ddot{R}_B - \ddot{R}_A = -\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)k(R - R_e)$ , soit  $\ddot{R} = -\frac{k}{\mu}(R - R_e)$ , en introduisant la masse réduite  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ . (1 point)

En posant  $r = R - R_e$ , on obtient l'équation du mouvement  $\ddot{r} = -\frac{k}{\mu}r$ , équation harmonique dont les solutions sont de pulsation  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , donc de fréquence  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ .

Reconnaitre l'équation de l'oscillateur harmonique : 1 point

Expression de la fréquence : 1 point

2.c. En déduire le rapport des fréquences de vibration  $f$  et  $f'$  de deux molécules AB et A'B' isotopiquement différentes.

Puisque la courbe de potentiel  $U(R)$  est la même pour tous les isotopes de A et de B, il en est de même pour  $k = \frac{d^2U}{dR^2}(R_e)$ . (1 point)

Donc  $f' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu'}}$ , d'où  $\frac{f'}{f} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu'}} = \sqrt{\frac{m_A m_B m'_A + m'_B}{m'_A m'_B m_A + m_B}}$ . (1 point)

3. On connaît trois isotopes de l'hydrogène :  $^1_1\text{H}$  (noté H par la suite),  $^2_1\text{H}$  (noté D) et  $^3_1\text{H}$  (noté T), dont les noyaux sont respectivement le proton, le deutéron et le triton (voir tableau 1). Les rapports des masses de ces noyaux sont connus avec une excellente précision (CODATA 2014).

Isotope		noyau	masse	rapport des masses des noyaux
hydrogène protoné	$^1_1\text{H}$	proton	$m_p$	
deutérium	$^2_1\text{H}$	deutéron	$m_d$	$\frac{m_d}{m_p} = 1,999\,000\,500\,87 \pm 19 \cdot 10^{-11}$
tritium	$^3_1\text{H}$	triton	$m_t$	$\frac{m_t}{m_p} = 2,993\,717\,033\,48 \pm 22 \cdot 10^{-11}$

Tableau 1 : Les trois isotopes de l'hydrogène

A partir de ces isotopes, on peut former 6 molécules de dihydrogène isotopiquement différentes dont les fréquences de vibration (dans leur état électronique fondamental) ont été mesurées. Le tableau 2 donne leurs valeurs, exprimées en  $\text{cm}^{-1}$  (cette unité est très utilisée par les spectroscopistes pour des raisons historiques) ; pour obtenir ces fréquences en Hertz, il suffit de multiplier leurs valeurs en  $\text{cm}^{-1}$  par la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide, exprimée en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (soit  $c = 29\,979\,245\,800 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Molécule	$\text{H}_2$	HD	HT	$\text{D}_2$	DT	$\text{T}_2$
$f$ (en $\text{cm}^{-1}$ )	4401,213	3813,15	3597,05	3115,50	2845,52	2546,47
$f/f(\text{H}_2)$	1	0,866 39	0,817 29	0,707 87	0,646 53	0,578 58

Tableau 2 : Fréquences de vibration des isotopes du dihydrogène

En se limitant à 5 chiffres significatifs, calculer la valeur théorique (déduite des résultats de la question 2.c.) du rapport entre la fréquence de vibration de la molécule  $\text{D}_2$  et celle de  $\text{H}_2$  et le comparer à celui des valeurs mesurées (tabulé sur la 3<sup>ème</sup> ligne du tableau 3). Commenter l'ordre de grandeur du désaccord entre la théorie et l'expérience ?

La théorie précédente conduit à  $\left(\frac{f(\text{D}_2)}{f(\text{H}_2)}\right)_{th} = \sqrt{\frac{m_p}{m_d}} = 0,707\,28$ , (1 point)

et l'expérience à  $\left(\frac{f(\text{D}_2)}{f(\text{H}_2)}\right)_{th} = 0,707\,87$ , d'où à  $\left(\frac{f(\text{D}_2)}{f(\text{H}_2)}\right)_{th} - \left(\frac{f(\text{D}_2)}{f(\text{H}_2)}\right)_{th} = -0,000\,83$ , soit un très bon accord de la théorie avec l'expérience, à  $10^{-3}$  en valeur relative. (1 point)

Les résultats pour tous les isotopes de  $\text{H}_2$  sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Molécule	HD	HT	D <sub>2</sub>	DT	T <sub>2</sub>
Théorie	0,866 10	0,816 71	0,707 28	0,645 86	0,577 96
exp	0,866 39	0,817 29	0,707 87	0,646 53	0,578 58
th - exp	-0,000 33	-0,000 70	-0,000 83	-0,001 03	-0,001 08

La question suivante ne figure pas dans le test des IPHO 2018. Mais la réponse à cette question donne quelques éléments pour commenter l'ordre de grandeur du désaccord entre théorie et expérience (qui s'il apparaissent dans une copie seront à valoriser en plus).

4. En étendant cette étude à tous les isotopes  ${}^i\text{H} {}^j\text{H}$  de la molécule  $\text{H}_2$ , on obtient les résultats présentés dans le tableau 3 : pour chacun des isotopes  ${}^i\text{H} {}^j\text{H}$ , on a calculé la valeur théorique du rapport  $\frac{f_{ij}}{f_{11}}$  des fréquences de vibration de  ${}^i\text{H} {}^j\text{H}$  et de  $\text{H}_2$ , la valeur du même rapport déduites des données expérimentales, et la différence entre ces deux valeurs.

Molécule	HD	HT	D <sub>2</sub>	DT	T <sub>2</sub>
Théorie	0,866 10	0,816 71	0,707 28	0,645 86	0,577 96
exp	0,866 39	0,817 29	0,707 87	0,646 53	0,578 58
th - exp	-0,000 33	-0,000 70	-0,000 83	-0,001 03	-0,001 08

Tableau 3 :

A quoi pouvez-vous attribuer le désaccord faible, mais systématique, entre la théorie et l'expérience ?

Indication : Le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est  $\frac{m_e}{m_p} = 0,000\ 545$ .

En ne prenant en compte que la masse des noyaux A et B, on a oublié que les électrons de valence peuvent vibrer avec les noyaux : dans  $\text{H}_2$ , les deux électrons de valence ont une probabilité  $\frac{1}{2}$  d'être à droite du plan médian de la molécule (la fonction d'onde électronique est symétrique par rapport à ce plan). Lorsque R oscille, la fonction d'onde électronique se déforme : quand  $R > R_e$ , le nuage électronique est plus long que si  $R < R_e$  (Notez que cet effet est pris en compte dans la courbe de potentiel  $U(R)$  ; les calculs de courbe de potentiel se font dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, ce qui signifie que pour chaque valeur de R on recalcule la fonction d'onde électronique, en considérant les noyaux fixes. Si la distance internucléaire est modifiée, la fonction d'onde électronique l'est aussi, puisqu'elle est « ancrée » sur les deux noyaux). Donc les électrons lorsqu'ils ont une probabilité de présence d'être à droite du plan médian vibrent avec l'atome A (ils vibrent d'autant plus que leur probabilité de présence loin du plan médian est importante !). Et dans la dynamique on a oublié l'inertie des électrons. Il faudrait donc rajouter une masse de l'ordre de grandeur de celle de l'électron à la masse de chacun des noyaux pour le faire.

On comprend facilement, dans le cas d'une molécule isotopiquement symétrique, qu'une telle correction permettrait de corriger une partie du désaccord entre théorie et expérience. Par exemple pour  $\text{D}_2$ ,  $\frac{f_{22}}{f_{11}} = \frac{m_p}{m_d}$  deviendrait  $\frac{f_{22}}{f_{11}} = \frac{m_p + \alpha m_e}{m_d + \alpha m_e}$  (avec  $\alpha \sim 1$ ), soit  $\frac{f_{22}}{f_{11}} \approx \frac{m_p}{m_d} \left( 1 + \alpha m_e \left( \frac{1}{m_p} - \frac{1}{m_d} \right) \right)$ , d'où une correction positive, en valeur relative de l'ordre de grandeur de  $\frac{m_e}{m_p}$ .

Je n'attends évidemment pas cette réponse de la part des candidats.