

**Préambule :** lors de cette épreuve à distance et sans surveillance vous pouvez consulter tous les documents que vous voulez (cours, TD, livres, internet, etc.). L'épreuve reste néanmoins individuelle et j'aime à penser que je peux vous faire confiance pour respecter cette consigne. En contrepartie, tout résultat qui ne serait pas justifié (notamment les applications numériques et unités) ou présentant des incohérences avec le reste de la copie ne sera pas pris en compte. Soignez la rédaction et bonne composition.

### A) Dosage en spectroscopie UV-Visible (4 points)

Une solution d'un complexe à base de Fer, de concentration  $C = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  présente une absorbance  $A_{465} = 0.48$ , mesurée à 465 nm dans une cuve de 1 cm d'épaisseur.

- 1) Calculez le coefficient d'extinction molaire de ce complexe à 465 nm.
- 2) Calculer la transmittance de cette solution.
- 3) Calculez l'absorbance d'une solution 3 fois plus concentrée mesurée à 465 nm dans une cellule de 0.5 cm.
- 4) Calculer la transmittance de cette solution de concentration C à 420 nm, dans une cuve de 1 cm d'épaisseur, sachant qu'à cette longueur d'onde le coefficient d'extinction molaire est 2.1 fois plus faible.

### B) Technologies en spectrométrie infrarouge (3 points)

Le conservateur d'un musée scientifique désire exposer deux spectromètres infrarouge (IR) pour montrer l'évolution des technologies. L'un, moderne, est basé sur l'interférométrie (cas A). L'autre, plus ancien, est un appareil dispersif double faisceau (cas B). Pas spécialiste du domaine mais vous sachant expert(e), il vous contacte pour éclaircir les deux points suivants :

- 1) « Au final, on veut le spectre d'absorption d'un échantillon... Quel est le protocole avec chacun de ces deux appareils pour obtenir le spectre d'absorption IR d'un échantillon » ?
- 2) « Dans chacun des deux cas A et B, quels sont les paramètres qui déterminent la résolution sur le spectre » ?

### C) Molécule NO : caractéristiques et statistiques de populations (5 points)

La fréquence de vibration de la molécule NO est  $1876 \text{ cm}^{-1}$ .

La longueur de la liaison NO est  $1.21 \text{ \AA}$ .

- 1) Calculer le rapport de populations entre l'état vibrationnel fondamental et le premier état vibrationnel excité à 500 K.
- 2) Calculer la constante de force de la liaison (en N/m)

L'analyse du spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon de gaz en sortie d'échappement d'une voiture fait apparaître un ensemble de pics régulièrement espacés de part et d'autre de la fréquence  $1876 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit bien sûr des branches R et P associées aux transitions de rotation-vibration possible de NO.

- 3) Calculer l'écart attendu (en  $\text{cm}^{-1}$ ) sur ce spectre entre les pics usuellement dénommés  $R_0$  et  $P_1$ .
- 4) En regardant l'évolution de l'intensité de la branche R, on observe que le pic le plus intense est  $R_9$ . Déduire de cette observation la température de NO dans ce gaz d'échappement.

### D) Spectroscopies comparées (4 points)

Un solvant est étudié par trois techniques différentes.

- en spectroscopie d'absorption Infrarouge (IR) à transformée de Fourier.
- en spectroscopie de diffusion Raman Stokes avec une source laser He/Ne à  $0.633 \mu\text{m}$ .
- en fluorescence avec une excitation à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{excitation}}$ .

Cette molécule de solvant possède trois modes de vibration. On observe sur les spectres correspondant à chacune des trois expériences de une à trois bandes d'absorption ou d'émission. Ces observations sont en partie données dans le tableau ci-dessous.

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fluorescence (nm)
Mode 1	A1	12288.78	640
Mode 2	1718	R2	Pas observé
Mode 3	843	R3	Pas observé

Justifiez chacune de vos réponses aux questions ci-dessous à l'aide d'un dessin.

- 1) Calculer la fréquence attendue sur le spectre IR pour le mode 1, soit A1.
- 2) Calculer la fréquence attendue sur le spectre Raman Stokes pour le mode 2, soit R2.
- 3) Calculer la fréquence attendue sur le spectre Raman Stokes pour le mode 3, soit R3.
- 4) Déterminer la longueur d'onde d'excitation dans l'expérience de fluorescence, soit  $\lambda_{\text{excitation}}$ . Quel est le phénomène responsable de cette émission à  $640 \text{ nm}$  ?

**E) Ordres de grandeurs de l'interaction photon – molécule** (4 points)

Soit un échantillon de molécules CO en phase gazeuse à 300 K. A cette température la vitesse moyenne des molécules est d'environ 500 m/s. La fréquence de vibration de CO est  $2143 \text{ cm}^{-1}$ .

- 1) Supposons qu'un photon passant à proximité d'une molécule de CO est susceptible d'interagir avec elle sur un tronçon de  $2 \text{ \AA}$  de longueur. Calculer le temps que met le photon pour parcourir ces  $2 \text{ \AA}$  et appelons ce temps  $\tau$ .
- 2) Selon sa vitesse moyenne, quelle distance peut parcourir une molécule CO pendant le temps  $\tau$  ?
- 3) Calculer la période de vibration  $T$  de la molécule CO. Combien de périodes (d'oscillations) se produisent pendant le temps  $\tau$  ?
- 4) Conclure sur la « mobilité » d'une molécule CO dans un tel échantillon durant le temps d'interaction possible avec un photon.

$$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$N = 6.02 \cdot 10^{23} / \text{mol}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

constante de Planck

vitesse de la lumière

nombre d'Avogadro

constante de Boltzmann

conversion Joule électron-volt

$$M_N = 14 \text{ g/mol}$$

$$M_O = 16 \text{ g/mol}$$

masse molaire de l'azote

masse molaire de l'oxygène

**FIN**