

Préambule :

Lors de cette épreuve à distance et sans surveillance vous pouvez consulter tous les documents que vous jugerez utiles (cours, TD, livres, internet, etc.). L'épreuve reste néanmoins individuelle. Nous vous faisons confiance pour respecter cette règle sans laquelle cet exercice n'a plus de sens. Nous serons également très vigilant lors de la correction : seuls seront pris en compte les résultats construits, justifiés, écrits d'une manière lisible, et sans incohérences (de sens, numérique, unités, etc).

Soignez la qualité d'ensemble de la présentation, y compris des figures demandées.

Bonne composition.

$$\begin{aligned} \text{Données numériques : } \mathcal{N} &= 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} & M(C) &= 12 \text{ g.mol}^{-1} \\ c &= 3.0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} & M(H) &= 1 \text{ g.mol}^{-1} \\ h &= 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} & M(D) &= 2 \text{ g.mol}^{-1} \\ k_B &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

A. Spectroscopies de vibration IR (infrarouge) et Raman (5 points)

L'ion deltate est le premier représentant d'une famille de petits ions cycliques de formule générale $(\text{CO})_n^{2-}$. L'ion deltate correspond à $n=3$ et on trouve dans la littérature qu'il présente les nombres d'ondes de vibration suivant (en cm^{-1}) :

Bandes observées en IR seulement : 258

Bandes observées en Raman seulement : 1818, 786 et 689

Bandes observées en IR et en Raman à la fois : 1445, 965 et 325

Dans cet exercice on se place dans le cadre de l'approximation harmonique.

1. Expliquer pourquoi des modes de vibration peuvent être visibles via une technique, pas une autre ou être visibles via les deux.
2. Dessiner ces bandes IR et Raman sur un même graphe sans vous soucier des intensités. Pour cela vous utiliserez le même axe des abscisses et vous placerez les bandes IR vers le haut et les bandes Raman vers le bas.
3. Le spectre Raman complet est obtenu à l'aide d'un spectromètre utilisant un laser à 633 nm. Calculer les longueurs d'onde (en nm) des raies Stokes et anti-Stokes associées au mode à 325 cm^{-1} que va diffuser le système.
4. Faire apparaître sur un même dessin les niveaux d'énergies et les transitions associées à la bande IR et à la bande Raman Stokes du mode à 325 cm^{-1} . Calculer et préciser sur votre dessin les énergies relatives de tous les niveaux impliqués (en cm^{-1}) depuis le fond du puit d'énergie électronique pris comme origine.

B. Effets isotopiques et analyse de spectres (5 points)

On se propose d'utiliser différents spectres IR (infrarouge) de l'halogénométhane HCFClBr pour attribuer divers modes de vibration. La géométrie de la molécule est tétraédrique avec un atome central de carbone (C) entouré d'atomes d'hydrogène (H ou D), de Fluor (F), de Chlore (^{35}Cl ou ^{37}Cl) et de Brome (Br).

Le tableau ci-dessous présente une partie des bandes d'absorption IR observées expérimentalement (en cm^{-1}) :

| Formule | HCF ^{35}Cl Br | HCF ^{37}Cl Br | DCF ^{35}Cl Br | DCF ^{37}Cl Br |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\bar{\nu}_1$ | 3026 | 3026 | 2264 | 2264 |
| $\bar{\nu}_2$ | 1311 | 1311 | 974 | 974 |
| $\bar{\nu}_3$ | 1205 | 1205 | 919 | 919 |
| $\bar{\nu}_4$ | 1078 | 1078 | 1084 | 1084 |
| $\bar{\nu}_5$ | 788 | 784 | 750 | 746 |
| $\bar{\nu}_6$ | 664 | 664 | 621 | 621 |
| $\bar{\nu}_7$ | 427 | 423 | 424 | 421 |
| ... | | | | |
| ... | | | | |

1. Combien de modes de vibration sont attendus pour cette molécule ?
2. Combien de bandes d'absorption IR différentes sont attendues sur un spectre expérimental d'absorption IR ?
3. Quels sont les vibrateurs du tableau qui mettent en jeu essentiellement l'atome d'hydrogène ?
4. Utiliser des données du tableau pour calculer les constantes de force (en N/m) des liaisons C-H et C-D.
5. Ces résultats mettent-ils en défaut une approximation que nous avons utilisé dans le cadre de l'effet isotopique en spectroscopie vibrationnelle, oui/non ? Quelle approximation ?

C. Au delà du modèle du vibreur harmonique (6 points)

L'examen des transitions vibrationnelles observées sur le spectre d'émission IR (infrarouge) de la molécule HF montre clairement que le modèle de l'oscillateur harmonique est insuffisant.

transition $v = 1 \rightarrow v = 0$: 3958.38 cm^{-1}

transition $v = 2 \rightarrow v = 1$: 3778.25 cm^{-1}

transition $v = 3 \rightarrow v = 2$: 3598.10 cm^{-1}

Il faut apporter une correction à l'énergie des niveaux de vibration obtenue dans le cadre du modèle harmonique comme indiqué dans la formule suivante (exprimée ici en nombre d'onde) :

$$\bar{E}_v = (v + 1/2)\bar{\nu} - x_e(v + 1/2)^2\bar{\nu}$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde de vibration harmonique,
et x_e le coefficient d'anharmonicité.

1. Expliquer pourquoi il apparaît "clairement" à l'examen de ces transitions que l'hypothèse harmonique est insuffisante.
2. A partir de la formule donnée ci-dessus exprimer l'énergie des niveaux vibrationnels $v=0$, $v=1$, $v=2$ et $v=3$ en fonction de $\bar{\nu}$ et x_e .
3. Calculer les valeurs de $\bar{\nu}$ (en cm^{-1}) et x_e (préciser son unité).
4. Faire apparaître sur un dessin les quatre niveaux d'énergies et les trois transitions étudiées dans cet exercice. Calculer et préciser sur votre dessin les énergies des quatre niveaux vibrationnels (en cm^{-1}).
5. On suppose que la population des niveaux d'énergie de ce système obéit à la statistique Maxwell-Boltzmann. On rappelle que les niveaux d'énergie de vibration ne sont pas dégénérés. A quelle température faut-il porter un échantillon de HF gazeux pour avoir 95 % des molécules sur le niveau $v=0$ et 5 % des molécules sur le niveau $v=1$?
6. A la question précédente nous avons supposé que la population des niveaux $v=2$ et au delà est nulle. En utilisant la température trouvée à la question précédente, calculer le rapport de population au niveau $v=2$ par rapport à la population au niveau $v=0$ et juger de la qualité de l'approximation.

D. Absorption et fluorescence de l'anthracène (4 points)

Les absorptions en UV-V (ultraviolet-visible) et les émissions de Fluorescence moléculaire de la molécule anthracène en solution dans de l'éthanol sont données dans le tableau ci-dessous.

| Concentration | Absorption UV-V cellule de 1 cm | Fluorescence cellule de 1 cm $\lambda_{excitation}=355$ nm détection constante |
|---------------------|------------------------------------|---|
| C (mol/l) | A à $\lambda=355$ nm | I_{flu} à $\lambda=398$ nm |
| $3 \cdot 10^{-6}$ | 0.021 | $8.4 \cdot 10^6$ |
| $6 \cdot 10^{-6}$ | 0.042 | $16.7 \cdot 10^6$ |
| $10 \cdot 10^{-6}$ | 0.070 | $28.1 \cdot 10^6$ |
| $15 \cdot 10^{-6}$ | 0.105 | $42.6 \cdot 10^6$ |
| $20 \cdot 10^{-6}$ | 0.139 | $50.1 \cdot 10^6$ |
| $50 \cdot 10^{-6}$ | 0.349 | $85.5 \cdot 10^6$ |
| $100 \cdot 10^{-6}$ | 0.702 | $113.0 \cdot 10^6$ |

1. Analyser l'évolution de l'absorbance et conclure sur ce que vous observez.
2. Analyser l'évolution de l'intensité de fluorescence et conclure sur ce que vous observez.
3. Retrouver dans le cours la relation mathématique qui lie l'intensité de fluorescence et l'absorbance dans le cas où la concentration du produit est faible.
4. Utiliser cette formule pour déterminer numériquement dans quel domaine de concentration elle peut s'appliquer.
5. Prédire l'intensité de fluorescence théorique attendu pour la solution la plus concentrée.