

A. Propriétés vibrationnelles et transition électronique (10 points)

Soit la molécule d'oxygène $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ et deux états électroniques : l'état électronique fondamental et un état électronique excité vers lequel une transition est autorisée.

- la séparation en énergie entre les minima des courbes d'énergie potentielle de ces deux états électroniques est de 6.175 eV.
 - le nombre d'onde de vibration de cette molécule dans son état électronique fondamental est $\bar{\nu}_{\text{fond}} = 1580 \text{ cm}^{-1}$, alors que celui de l'état électronique excité est $\bar{\nu}_{\text{excit}} = 700 \text{ cm}^{-1}$.
1. Citer une technique spectroscopique permettant de mesurer expérimentalement le nombre d'onde de vibration de la molécule O_2 .
 2. Calculer le nombre d'onde (en cm^{-1}) de la transition entre les niveaux $v = 0$ de ces deux états électroniques et la longueur d'onde (en nm) associée à cette transition.
 3. Ce premier état électronique excité pour lequel une transition électronique est autorisée est-il un état singulet ou triplet ? Justifier votre réponse.
 4. Calculer la constante de force de la liaison $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ dans l'état électronique fondamental.
 5. La constante de force de la liaison $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ dans l'état électronique excité est-elle différente ? Si oui la calculer.
 6. Soit la coordonnée de vibration q et l'amplitude de la vibration donnée par $q = r - r_{\text{eq}}$. Calculer dans l'approximation harmonique cette amplitude de vibration dans l'état électronique fondamental et dans l'état électronique excité (à $v = 0$ dans les deux cas).
 7. Calculer le nombre d'onde de vibration attendu pour la molécule $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ dans son état électronique fondamental.
 8. Quelle serait pour la molécule $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ la valeur de la transition valant 6.175 eV pour la molécule $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$? Justifier votre réponse.

On rappelle ci-dessous quelques résultats du modèle de l'oscillateur harmonique :

$$E_v = h\nu(v + 1/2) \quad \text{avec} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

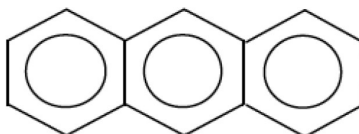
où k est la constante de force et μ la masse réduite

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Données numériques : $\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $M(^{16}\text{O}) = 16.0 \text{ g.mol}^{-1}$
 $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ $M(^{18}\text{O}) = 18.0 \text{ g.mol}^{-1}$
 $h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
 $1 \text{ eV} = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

B. Spectroscopies électroniques (10 points)

On s'intéresse à un fluorophore hydrocarboné aromatique linéaire : l'anthracène.



En annexe sont donnés :

- le spectre d'absorption de l'anthracène dans l'éthanol et le spectre d'émission de fluorescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 355\text{nm}$.
- l'évolution de l'absorbance (à 355 nm) et de l'intensité de fluorescence (à 398 nm) en fonction de la concentration d'anthracène dans l'éthanol.

1. Dessiner le montage expérimental de chacune de ces techniques. Préciser chaque élément et ce qui est mesuré au cours d'une expérience.
2. Exploiter le document adéquat pour calculer le coefficient d'extinction molaire de l'anthracène à 355 nm.
3. Calculer la concentration d'une solution d'anthracène dans l'éthanol pour laquelle 45 % de la lumière est absorbée à 355 nm dans une cuve de 1 cm.
4. Justifier le choix de la longueur d'onde d'excitation pour l'enregistrement du spectre d'émission de fluorescence.
5. Reproduire approximativement le spectre d'émission de fluorescence de la figure 1 et ajouter sur ce dessin l'allure du spectre d'émission de fluorescence de l'anthracène si on avait utilisé une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 335\text{ nm}$. Justifier votre réponse.
6. Commenter et expliquer l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration de l'anthracène. Définir le domaine de linéarité.
7. Le spectre d'émission de fluorescence de l'anthracène dans l'éthanol présenté sur la figure 1 ($\lambda_{exc} = 355\text{nm}$) démarre à 360 nm. Que changerait un enregistrement du même spectre à partir de 340 nm ?

Le pic le plus à droite du spectre d'absorption (à 375 nm) et le pic le plus à gauche du spectre d'émission (à 380 nm) correspondent à des transitions entre les mêmes niveaux d'énergie. On observe pourtant une différence entre les longueurs d'onde associées à ces transitions (ici environ 5 nm). Cette différence s'appelle le déplacement de Stokes.

8. Quels sont ces niveaux d'énergie ? Faire un schéma montrant ces niveaux d'énergie et faisant apparaître les transitions discutées.
9. Proposer une explication du phénomène à l'origine du déplacement de Stokes.

Fig 1: Spectre d'absorption (gauche) et d'émission de fluorescence (droite) à $\lambda_{exc} = 355nm$ de l'anthracène dans l'éthanol (cuve 1 cm).

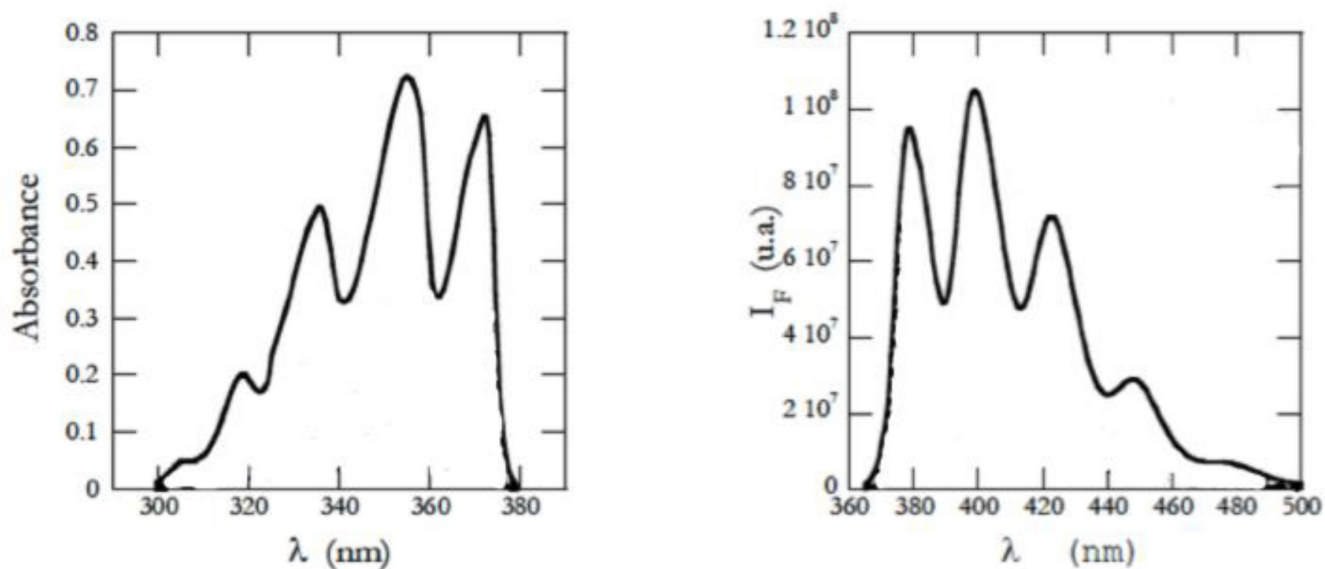


Fig 2: Evolution de l'absorbance (à 355 nm) et de l'intensité de fluorescence (à 398 nm) en fonction de la concentration d'une solution d'anthracène dans l'éthanol (cuve de 1 cm).

