

	ANNEE UNIVERSITAIRE 2019 / 2020 DEVOIR SURVEILLE	
	Semestre 6 Epreuve de Spectroscopie Enseignant : J-C. Soetens	Code UE : 4TCP603U Date : 26/02/2020 Durée : 1h20
Note :	NOM + PRENOM :	

A) Effets isotopiques et allures de spectres (5 points)

Dans l'approximation du rotateur rigide, les niveaux d'énergies de rotation d'une molécule diatomique AB sont données par la formule $E_J = B.J.(J+1)$ avec J le nombre quantique de rotation ($J=0,1,2,\dots$) et B la constante rotationnelle $B = h^2 / (8.\pi^2.\mu_{AB}.r_{AB}^2)$ (Joule).
 $\mu_{AB} = m_A.m_B / (m_A+m_B)$ est la masse réduite et r_{AB} la longueur de la liaison A-B. En absorption, les transitions permises entre ces niveaux respectent la règle $\Delta J=+1$.

Données numériques :

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$M^{16}\text{O} = 16 \text{ g/mol}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$M^{18}\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

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

$$r_{\text{O-O}} = 1.207 \text{ \AA}$$

1) Calculer (en cm^{-1}) la constante rotationnelle de la molécule $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O}$.	
2) Dessiner le diagramme des 4 premiers niveaux d'énergie de rotation et les transitions possibles en absorption.	

<p>3) Quels sont pour $^{16}\text{O} - ^{16}\text{O}$ les nombres quantiques et les énergies (en cm^{-1}) des trois premières bandes d'absorptions qui devraient être observées sur le spectre.</p>	
<p>4) Dessiner le spectre d'absorption correspondant aux transitions proposées à la question précédente.</p>	
<p>5) On observe également sur le spectre de O_2 des bandes d'absorption de faibles intensités espacées de 2.57 cm^{-1}.</p> <p>Effectuer les calculs nécessaires pour déterminer s'il s'agit de $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ ou $^{18}\text{O} - ^{18}\text{O}$.</p>	

B) Culture générale (maximum 5 points, minimum 0 point)

+0.5 point pour une bonne réponse.

-0.5 point pour une mauvaise réponse.

0 point en absence de réponse.

Affirmations	Vrai	Faux
La fréquence de vibration d'une liaison dépend des masses des atomes.		
En UV-V, les caractéristiques d'absorption d'un chromophore sont invariables.		
200 nm est identique à 5 000 000 cm ⁻¹ .		
Une molécule sans dipôle permanent est inactive en absorption IR.		
A 0 K il n'y a pas d'énergie vibrationnelle.		
A 0 K il n'y a pas d'énergie rotationnelle.		
Un interféromètre mesure un spectre.		
La fréquence de vibration d'une liaison dépend de l'énergie vibrationnelle.		
4000 cm ⁻¹ représente une longueur d'onde plus faible que 400 cm ⁻¹ .		
La loi de Beer-Lambert ne s'applique que dans le domaine UV-Visible.		

C) Loi quantitative en spectroscopie d'absorption (6 points)

On utilise un spectromètre d'absorption simple faisceau. On donne ci-dessous les conditions et intensités mesurées (en unité arbitraire ua) à deux longueurs d'ondes pour diverses expériences :

Echantillon	Cellule trajet optique dans la cellule l	Intensités (ua)	
		observées à 350 nm	observées à 425 nm
A- Aucun échantillon	-	12.25	24,43
B- Cellule vide	$l = 1$ cm	12,25	24,43
C- Cellule remplie de solvant 'S'	$l = 1$ cm	<u>12.05</u>	<u>22,02</u>
D- Cellule remplie d'une solution du produit 'X' en solution dans le solvant 'S' à la concentration C=0.02 mol/l	$l = 1$ cm	<u>12.05</u>	<u>14,16</u>

<p>1) Quelle longueur d'onde choisir pour développer une méthode de dosage de X, 350 nm ou 425 nm ? Justifier.</p>		
<p>2) Calculer l'absorbance du composé X à la longueur d'onde choisie.</p>		
<p>3) Calculer le coefficient d'extinction molaire du composé X à la longueur d'onde choisie.</p>		
<p>4) Recalculer les quatre intensités soulignées qui seraient obtenues dans l'éventualité où l'épaisseur de la cellule est doublée, soit $\ell' = 2\ell = 2 \text{ cm}$</p> <p>Reporter ici les valeurs calculées (en ua).</p>	<p><u>12,05</u> →</p>	<p><u>22,02</u> →</p>
	<p><u>12,05</u> →</p>	<p><u>14,16</u> →</p>

D) Spectroscopie de rotation-vibration (4 points)

La transition en absorption de $(v=0, J=3)$ vers $(v=1, J=4)$ d'une molécule est observée sur son spectre infrarouge à 2338 cm^{-1} , alors que la transition $(v=0, J=1)$ vers $(v=1, J=2)$ est observée à 2318 cm^{-1} .

Dans l'approximation du vibreur harmonique, on rappelle que les niveaux d'énergies de vibration sont $E_k = h\nu (k+1/2)$ avec $k=0,1,2...$ le nombre quantique de vibration, ν la fréquence et h la constante de Plank.

1) Dessiner un diagramme faisant apparaître les niveaux d'énergies, les énergies et les transitions proposées.	
2) Calculer (en cm^{-1}) la constante rotationnelle de cette molécule.	
3) Calculer (en cm^{-1}) la fréquence de vibration de cette molécule.	
4) Calculer (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) l'énergie du niveau $(v=1, J=0)$.	