

A. Spectroscopie de rotation des molécules diatomiques (10 points)

1. Le spectre de rotation pure de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ présente entre autres les trois bandes d'absorption consécutives suivantes :

$$\bar{\nu}_a = 13.632 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_b = 17.041 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_c = 20.449 \text{ cm}^{-1}.$$

Le rotateur étant supposé rigide :

1-a) Calculer la valeur de la constante rotationnelle \bar{B} de $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (en cm^{-1}).

1-b) Etablir une formule donnant la valeur d'une transition en absorption en fonction du nombre quantique J du niveau de départ. En déduire les nombres quantiques associés aux transitions a, b et c, soient $J \rightarrow J'$ (on rappelle qu'en absorption la règle de sélection est $\Delta J = +1$).

1-c) Calculer le moment d'inertie de cette molécule (en kg.m^2).

1-d) Calculer la distance interatomique r_{NO} (en \AA).

2. Une variété isotopique $^{14}\text{N}^x\text{O}$ donne lieu à un déplacement des bandes d'absorptions précédentes vers les fréquences suivantes :

$$\bar{\nu}'_a = 12.919 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}'_b = 16.157 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}'_c = 19.395 \text{ cm}^{-1}.$$

2-a) Calculer la valeur de x en supposant la distance internucléaire constante.

2-b) Justifier l'hypothèse précédente consistant à dire que la distance interatomique ne dépend pas de la nature isotopique des atomes.

3. Soit un mélange gazeux de ces deux espèces isotopiques. Calculer l'écart (en cm^{-1}) qui devrait être mesuré entre les deux premières bandes d'absorption du spectre (soient la transition $J=0 \rightarrow J'=1$ de chacune de ces deux espèces).

On rappelle ci-dessous les niveaux d'énergie rotationnelle et la constante rotationnelle B exprimés en nombre d'onde :

$$\bar{E}_J = \bar{B}J(J+1) \quad \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

avec I , le moment d'inertie qui pour une molécule diatomique AB est égal à :

$$I = \mu.r^2 \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\begin{aligned} \text{Données numériques : } \mathcal{N} &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} & M(^{14}\text{N}) &= 14 \text{ g.mol}^{-1} \\ c &= 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} & M(^{16}\text{O}) &= 16 \text{ g.mol}^{-1} \\ h &= 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \end{aligned}$$

B. Loi quantitative en spectroscopie d'absorption (6 points)

On ressort d'un placard un vieux spectromètre infrarouge simple faisceau à monochromateur. On donne ci-dessous les conditions et intensités observées (en unité arbitraire ua), à deux nombres d'ondes, de diverses expériences. Aucun ordinateur n'est connectable à ce spectromètre, la maîtrise de la mesure et de l'application de la loi de Beer-Lambert est donc indispensable.

Echantillon	Cellule trajet optique λ	Intensités (ua)	
		observées à 800 cm^{-1}	observées à 732 cm^{-1}
Aucun échantillon	-	12.25	24,43
Cellule vide	-	12,25	24,43
Cellule remplie de solvant	$\lambda = 18 \mu\text{m}$	<u>12.25</u>	<u>23,60</u>
Cellule remplie d'une solution du produit X de concentration $C=0.02 \text{ mol/l}$	$\lambda = 18 \mu\text{m}$	<u>12.25</u>	<u>14,16</u>

1. Faire un schéma du montage expérimental de ce vieux spectromètre.
2. Quelle énergie choisir pour développer une méthode de dosage de X : 732 cm^{-1} ou 800 cm^{-1} ?
3. Calculer alors le coefficient d'extinction molaire du composé X.
4. Recalculer les quatre intensités soulignées qui seraient obtenues dans l'éventualité où la taille de la cellule (plus exactement le trajet optique dans la cellule) serait doublée, soit $\lambda' = 2\lambda$

Dans une cellule d'épaisseur $\lambda' = 2\lambda$, la plus petite absorbance de X atteignable en fin de traitement est 0.002.

5. En déduire la limite de détection (concentration minimale mesurable) du composé X.

C. Analyse quantitative (4 points)

Dans une cellule de 1 cm, par rapport à une cellule de référence identique remplie du même solvant, sont mesurées les absorbances de neuf solutions étalons de diverses concentrations en ions nitrate (NO_3^-) dans l'eau. Deux longueurs d'onde ont été utilisées : 220 nm et 280 nm.

C (mg/l)	0.000	0.004	0.015	0.025	0.035	0.040	0.050	0.060	0.070
A (220 nm)	0.000	0.054	0.205	0.344	0.480	0.549	0.684	0.721	0.742
A (280 nm)	0.000	0.021	0.080	0.136	0.190	0.216	0.272	0.323	0.379

L'eau d'une rivière est prélevée en vue de déterminer sa teneur en ions nitrate (NO_3^-). Les mesures d'absorbances, effectuées dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons, valent 0.705 à 220 nm et 0.349 à 280 nm.

Question : déterminer la teneur en ions nitrate de cette rivière.

Précision sur le barème de 4 points : 2 points pour le résultat final et 2 points pour la justesse de l'analyse accompagnée ou non de courbes bien présentées.