

A. Spectroscopie de rotation des molécules diatomiques (13 points)

1. Le spectre de rotation pure de HCl en phase gazeuse présente entre autres les trois bandes d'absorption consécutives (a,b,c) suivantes :

$$\bar{\nu}_a = 41.04 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_b = 61.56 \text{ cm}^{-1}, \bar{\nu}_c = 82.08 \text{ cm}^{-1}.$$

Le rotateur étant supposé rigide :

- 1-a) Calculer la valeur de la constante rotationnelle \bar{B} de HCl (en cm^{-1}).
- 1-b) Déterminer les nombres quantiques associés aux transitions a, b et c. 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_{HCl} (en Å).
2. On étudie maintenant par la même technique la variété isotopique DCl.
- 2-a) Calculer la valeur de la constante rotationnelle \bar{B} de DCl (en cm^{-1}).
- 2-b) Justifier la principale hypothèse nécessaire pour répondre à la question précédente.
3. Diagramme d'énergie et spectre.
- 3-a) Dessiner le diagramme des 5 premiers niveaux d'énergie rotationnelle de HCl. Préciser bien pour chaque niveau le nombre quantique de rotation et l'énergie correspondante (valeur numérique si vous avez réussi les calculs précédents sinon en unité \bar{B}).
- 3-b) Faire figurer sur ce diagramme d'énergie les transitions possibles en absorption par une flèche.
- 3-c) Dessiner le spectre correspondant à ces transitions. Préciser bien les nombres quantiques et l'énergie correspondante (valeur numérique si vous avez réussi les calculs précédents sinon en unité \bar{B}). Repérer également les transitions $\bar{\nu}_a$, $\bar{\nu}_b$ et $\bar{\nu}_c$.
- 3-d) Ajouter sur ce spectre les deux premières bandes d'absorption de DCl et discuter si il sera facile de distinguer les deux espèces HCl et DCl dans le cas d'un mélange gazeux de ces deux espèces.

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

$$\bar{E}_J = \bar{B}J(J+1) \quad \text{avec } J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et} \quad \bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

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

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

Données numériques :

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} & M(H) &= 1.0 \text{ g.mol}^{-1} \\ c &= 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} & M(D) &= 2.0 \text{ g.mol}^{-1} \\ h &= 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} & M(Cl) &= 35.0 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

B. Loi quantitative en spectroscopie d'absorption (7 points)

On réalise plusieurs déterminations d'absorptions à une longueur d'onde λ à l'aide d'un spectromètre double faisceau. On utilise une cellule de trajet optique l , un solvant Y et un composé X . Dans l'expérience D, le composé X est dans le solvant Y à une concentration de $8.372 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Les conditions de chacune de ces expériences sont données ci-dessous.

On sait par ailleurs que le coefficient d'extinction molaire du composé X à cette longueur d'onde est $96428 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Expérience	A	B	C	D
Faisceau de référence	air	air	air	air
Faisceau de mesure	air	air	Y	Y+X
Transmittance	100 %	99,2 %	72,18 %	16,31 %

Double Faisceau

Cellule

- 1) Calculer l'absorbance associée à chacune des expériences A, B, C et D.
- 2) Calculer le trajet optique l de la cellule.
- 3) Que deviendraient (recalculer) les transmittances des expériences B, C et D si on utilisait une cellule de trajet optique double soit $l' = 2l$.