



Master 1 EPC
Épreuve de spectrométrie atomique et moléculaire
2^{ème} Session : (Durée : 2H)

N.B : Toute A.N doit être précédée d'une application littérale. Une formule n'est une application littérale que si on connaît toutes les valeurs numériques des grandeurs la composant. Tous les résultats numériques sont donnés à 0,001 près.

Exercice I Moment dipolaire de l'eau → 10.5 pts

I.1 L'indice de réfraction de l'eau n à 25 °C est donné par la relation suivante :

$$n^2 = 1,7521 + \frac{8,11 \cdot 10^3}{\lambda_0^2}$$

λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide exprimée en **nm**. Calculer la réfraction molaire de l'eau sachant que sa masse volumique est égale à $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, $O=16$ et $H=1$.

I.2 La réfractivité molaire de l'hydrogène étant $R_H = 1,10 \text{ cm}^3$, en déduire celle de l'oxygène.

I.3 La polarisation molaire de la vapeur d'eau à 522 K est égale à $43,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Quel est, en Debye, le moment dipolaire de la molécule d'eau ($1D = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$) ?

Données : $\lambda_0 = 400 \text{ nm}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$; $N = 6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}$.

I.4 L'angle des liaisons OH dans la molécule étant 105° et la longueur de la liaison $0,95 \text{ \AA}$, calculer le caractère ionique partiel de la liaison OH ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

I.5 Calculer le moment d'inertie I de H_2O par rapport à l'axe de symétrie correspondant à la bissectrice de l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$. En déduire la constante rotationnelle B de H_2O .

Données: Rappel $I = \sum_i m_i r_i^2$ avec r_i distance par rapport à l'axe, $m_H = 1 \text{ uma}$, $m_O = 16 \text{ uma}$, $1 \text{ uma} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Exercice II Spectre d'absorption IR de l'oscillateur anharmonique de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ → (8 pts)

On étudie le spectre d'absorption de l'oscillateur anharmonique $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

- 1) Rappeler les règles de sélection en absorption dans le cas anharmonique **1pt**
- 2) Exprimer le terme vibrationnel ou terme spectral $G(\nu)$ en fonction du nombre d'onde σ ; de la constante d'anharmonicité x_e , et du nombre quantique de vibration ν ? **1pt**

3) La transition vibrationnelle de la première harmonique ($0 \rightarrow 2$) du spectre d'absorption de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ nécessite un photon d'énergie $E_{ph} = 4320,8 \text{ cm}^{-1}$.

3.1 Exprimer E_{ph} en fonction de σ et x_e . **1pt**

3.2 Sachant que la constante d'anharmonicité $x_e = 0,006$. Calculer σ et en déduire l'énergie de dissociation spectroscopique en Joule. $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

2pts

4) Définir l'énergie du point zéro puis l'exprimer en fonction de σ et σx_e . Calculer cette énergie en Joule. **2pts**

5) Déduire des résultats précédents, l'énergie de dissociation chimique en Joule. **1pt**

Exercice III Spectres de rotation → 1,5 pts

III.1 Quand est-ce une molécule est active en spectroscopie micro-onde ?

0,5 pt

III.2 Parmi les molécules suivantes, donner les 4 qui ont un spectre de rotation pure: N_2 ; CO_2 ; OCS ; H_2O ; $CH_3 - CH_3$; C_6H_6 ; H_2 ; CH_4 ; NO et NO_2 (aucune justification n'est demandée mais toute mauvaise réponse entraîne une note 0 pour la question) **1pt**

MIEPC EXAMEN 2e SESSION M. GUENE

CORRIGE

Épreuve de spectrométrie atomique et moléculaire

2^{ème} Session : (Durée : 2H)

Exercice I Moment dipolaire de l'eau

I.1 L'indice de réfraction de l'eau n à 25 °C est donné par la relation suivante :

$$n^2 = 1,7521 + \frac{8,11 \cdot 10^3}{\lambda_0^2}$$

$$n^2 = 1,7521 + \frac{8,11 \cdot 10^3}{400^2} = 1,8028 \text{ et } n = 1,3426 \quad \mathbf{0.5 \text{ pt}}$$

$\lambda_0 = 400 \text{ nm}$ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide exprimée en nm. Calculer la réfraction molaire de l'eau sachant que sa masse volumique est égale à $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ et $O=16$ et $H=1$ **. 1 pt**

$$R_M = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{18}{1} \cdot \frac{1,8028 - 1}{1,8028 + 2} = \mathbf{3,800 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

I.2 La réfractivité molaire de l'hydrogène étant $R_H = 1,100 \text{ cm}^3$, en déduire celle de l'oxygène.

La réfraction molaire est une propriété additive des groupes constituants, on obtient :

$$R_M = 2 \times R_H + R_O \Rightarrow R_O = R_M - 2 \times R_H \quad \mathbf{1 \text{ pt}}$$

$$A.N: R_O = 3,800 - 2 \times 1,100 = \mathbf{1,600 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \quad \mathbf{1 \text{ pt}}$$

I.3 La polarisation molaire de la vapeur d'eau à 522 K est $43,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Quel est en Debye le moment dipolaire de la molécule d'eau

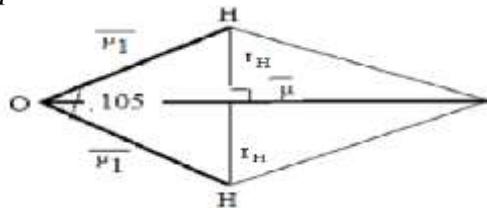
La polarisation molaire

$$P_M = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = R_M + \frac{N \mu^2}{9kT\epsilon_0} \Rightarrow \mu = \left[\frac{9kT\epsilon_0}{N} (P_M - R_M) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \mathbf{1.5 \text{ pt}}$$

$$\mu = \left[\frac{9 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 522 \times 8,85 \cdot 10^{-12}}{6,02 \cdot 10^{23}} (43,4 - 3,8) \cdot 10^{-6} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = 6,143 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = \mathbf{1,845 \text{ D}} \quad \mathbf{0.5 \text{ pt} + 1 \text{ pt}}$$

I.4 L'angle $H\hat{O}H$ dans la molécule étant $\theta = 105^\circ$ et la longueur de la liaison $R_{OH} = 0,95 \text{ \AA}$, calculer le caractère ionique partiel de la liaison OH.



On a :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\mu/2}{\mu_1} \Rightarrow \mu_1 = \frac{\mu}{2 \cos \frac{\theta}{2}} = \delta \cdot e \cdot d \Rightarrow \delta = \frac{\mu}{2ed \cos \frac{\theta}{2}}$$

$$\delta = \frac{1,845 \times 0,333 \cdot 10^{-29}}{2 \times 1,602 \cdot 10^{-19} \times 0,95 \cdot 10^{-10} \cos \frac{105}{2}} = \mathbf{0,3315 \text{ ou } 33,15\%} \quad \mathbf{1.5 \text{ pts}}$$

I.5 Calculer le moment d'inertie I de H_2O par rapport à l'axe de symétrie correspondant à la bissectrice de l'angle $H\hat{O}H$. En déduire la constante rotationnelle B de H_2O .

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_H r_H^2 + m_O r_O^2 + m_H r_H^2 = m_H r_H^2 + 0 + m_H r_H^2 = 2m_H r_H^2 \quad \text{or } r_H = R_{OH} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$I = 2m_H R_{OH}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \mathbf{1pt}$$

A.N: $I = 2 \times 1,6605 \cdot 10^{-27} (0,95 \cdot 10^{-10})^2 \times \sin^2 \frac{105}{2} = 1,886 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ **0,5 pt**

En déduire la constante rotationnelle B de H_2O .

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8\pi^2 \times 1,886 \cdot 10^{-47}} = 4,445 \cdot 10^{11} \text{ Hz ou } 1481,85 \text{ m}^{-1} \quad \mathbf{1pt}$$

Exercice II Spectre d'absorption IR de l'oscillateur anharmonique de $^{12}\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$

1) Rappeler les règles de sélection en absorption dans le cas anharmonique

Les transitions possibles en absorption pour l'oscillateur anharmonique se font suivant les règles suivantes : $\Delta v = +1$ avec une grande probabilité et $\Delta v = +2, +3, \dots$ avec une probabilité plus faible **1pt**

2) Exprimer le terme vibrationnel ou terme spectral $G(v)$ en fonction du nombre d'onde σ ; de la constante d'anharmonicité x_e , et du nombre quantique de vibration v ?

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \sigma \left(v + \frac{1}{2} \right) - \sigma \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \mathbf{1pt}$$

3) La transition vibrationnelle de la première harmonique ($0 \rightarrow 2$) du spectre d'absorption de $^{12}\text{C}=\text{}^{16}\text{O}$ nécessite un photon d'énergie $E_{ph} = 4320,8 \text{ cm}^{-1}$.

3.1 Exprimer E_{ph} en fonction de σ et x_e .

Pour une transition de $v \rightarrow v'$ on a :

$$\Delta G = \sigma \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \sigma \cdot x_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[\sigma \left(v + \frac{1}{2} \right) - \sigma \cdot x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

- Première harmonique : transition $0 \rightarrow 2$, l'énergie de vibration (en cm^{-1}) correspond à $\Delta G_{0 \rightarrow 2}$

$$\Delta G = \sigma \left(2 + \frac{1}{2} \right) - \sigma \cdot x_e \left(2 + \frac{1}{2} \right)^2 - \left[\sigma \left(0 + \frac{1}{2} \right) - \sigma \cdot x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$E_{ph} = \Delta G_{0 \rightarrow 2} = 2\sigma - 6\sigma \cdot x_e \quad \mathbf{1pt}$$

3.2 Sachant que la constante d'anharmonicité $x_e = 0,006$. Calculer σ

$$E_{ph} = 2\sigma - 6\sigma \cdot x_e \Rightarrow \sigma = \frac{E_{ph}}{2 - 6x_e} \quad \mathbf{0.5 pt}$$

A.N: $\sigma = \frac{4320,8}{2 - 6 \times 0,006} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ **0.5 pt**

En déduire l'énergie de dissociation spectroscopique en Joule.

$$D_s = hc \frac{\sigma^2}{4\sigma x_e} = hc \frac{\sigma}{4x_e}$$

A.N: $D_s = 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times \frac{220000}{4 \times 0,006} = 1,822 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ **1 pt**

4) Définir l'énergie du point zéro puis l'exprimer en fonction de σ et σx_e . Calculer cette énergie en Joule.

L'énergie du point zéro représente l'énergie vibrationnelle la plus faible que puisse prendre la molécule ($v=0$). **1 pt**

$$E_0 = h\sigma c \left(0 + \frac{1}{2} \right) - h\sigma c x_e \left(0 + \frac{1}{2} \right)^2 = h\sigma c \left(\frac{1}{2} - \frac{x_e}{4} \right) \quad \mathbf{0.5 pt}$$

A.N: $E_0 = 6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 220000 \times \left(\frac{1}{2} - \frac{0,006}{4} \right) = 2,180 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ **0.5 pt**

5) Déduire des résultats précédents, l'énergie de dissociation chimique en Joule

$$D_c = D_s - E_0 = 1,822 \cdot 10^{-18} - 2,180 \cdot 10^{-20} = 1,800 \cdot 110^{-18} \text{ J} \quad \mathbf{1 pt}$$

Exercice III Spectres de rotation **1,5 pts**

III.1 Quand est-ce une molécule en spectroscopie micro-onde ? **0,5 pt**

- Une molécule est active en spectroscopie de rotation si elle a un moment dipolaire permanent.

III.2 Parmi les molécules suivantes, donner les 4 qui ont un spectre de rotation pure: N_2 ; CO_2 ; OCS ; H_2O ; CH_3-CH_3 ; C_6H_6 ; H_2 ; CH_4 ; NO et NO_2

Les molécules actives : $OCS - H_2O - NO$ et NO_2 (4 x 0,25 pt mais UNE mauvaise réponse = 0)

MIEPC EXAMEN 2e SESSION M. GUENE