

Licence 2022-2023

Spectroscopie – TD 1

Ex. 1 : Compléter le tableau ci-dessous

	ν (cm^{-1})	λ (μm)	λ (nm)	ν (Hz)	E (eV)
IR	4000 400				
Micro-ondes	200 1				
UV-Visible			200 1000		

Ex. 2 : Spectroscopie micro-ondes

1. Rappeler l'expression des niveaux d'énergies de rotation dans l'approximation du rotateur rigide.
2. Exprimer la constante rotationnelle en Joule et en nombre d'onde.
3. Dessiner le diagramme des 8 premiers niveaux d'énergie (à l'échelle et en unité de B).
4. La règle de sélection étant $\Delta J = 0, \pm 1$, les transitions de rotation pure s'effectuent entre niveaux adjacents. Exprimer deux niveaux successifs $E(J)$ et $E(J+1)$.
5. Calculer l'écart énergétique $\Delta E(J \rightarrow J+1) = E(J+1) - E(J)$
6. Calculer (en unité de B) les énergies des cinq premières transitions d'absorption et les faire apparaître sur le diagramme d'énergie.
7. Dessiner l'allure du spectre d'absorption associé à ces transitions.

Ex. 3 : Spectroscopie micro-ondes de HBr(gaz)

Le spectre d'absorption micro-ondes de ce composé présente un écartement entre raies de 16.946 cm^{-1} . Dans l'approximation du rotateur rigide :

1. Calculer la longueur de la liaison H-Br
2. Par un raisonnement qualitatif, quelle serait l'allure du spectre de D-Br ?
3. Calculer les quantités utiles pour simuler et dessiner le spectre de D-Br.

Données numériques :

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

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

$$N_{\text{Avogadro}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$M(\text{H}) = 1.0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{D}) = 2.0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Br}) = 79.9 \text{ g.mol}^{-1}$$

Spectroscopie – TD 2

Application de l'absorption UV-V

Ex. 1 :

L'absorbance d'une solution aqueuse d'un composé X de concentration $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ M vaut 0.5, mesurée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur, sous une radiation incidente $\lambda_0 = 478$ nm, avec en référence de l'air.

1. Calculez le pourcentage de lumière transmise correspondant à cette absorbance.
2. Calculez le coefficient d'extinction molaire ϵ_0 du composé X.
3. Calculez la concentration C_1 du composé X pour laquelle le pourcentage de lumière absorbée sera de 90 % dans la même cellule (1 cm d'épaisseur) à la même longueur d'onde.
4. En fait, la même cellule remplie d'eau donne une absorbance de 0.15 à λ_0 . Quelle est la valeur correcte de ϵ_0 du composé X ? Dans l'expérience avec la solution C_0 , quels sont les pourcentages de lumière absorbés par le composé et par l'ensemble cellule+solvant ?
5. Dans le cas présent le spectromètre est capable de mesurer des absorbances du composé X comprises entre 0.001 et 2.4. En supposant la loi de Beer-Lambert respectée, quel est le domaine de concentration du composé X applicable ?
6. Proposez à l'aide d'un schéma un montage expérimental capable de réaliser cette mesure. Détaillez les propriétés des divers éléments.
7. Identifier le composé X.

Ex. 2 :

En spectroscopie UV, la caféine présente une absorption caractéristique à 272 nm. On se propose d'utiliser cette propriété pour doser ce composé dans diverses boissons gazeuses.

Etalonnage : On dispose d'une solution mère de concentration 0.1 g/L de caféine dans H₂SO₄ 0.5 mol/L. Sept étalons sont réalisés en prélevant à la pipette un volume précis de solution mère. Cette prise est introduite dans une fiole de 100 ml complétée au trait de jauge avec une solution H₂SO₄ à 0.5 mol/L. Les mesures d'absorbance dans une cellule de 1 cm sont reportées dans le tableau suivant:

volumes de la prise à la pipette (ml)	10	9	8	7	6	4	3
absorbance mesurée	0.470	0.422	0.372	0.321	0.283	0.184	0.139

Mesure : Une prise de 5 ml de chaque boisson gazeuse est traitée afin d'en extraire la caféine (dégazage, extraction par le chloroforme, séchage...) qui est ensuite introduite dans une fiole de 100 ml complétée avec une solution H₂SO₄ à 0.5 mol/L. Les mesures d'absorbance donnent comme résultats :

boisson	Pepsi-cola	Coca-Cola	Dr Pepper	Red Bull
cellule	1 cm	1 cm	1 cm	0.5 cm
absorbance	0.217	0.192	0.251	0.358

1. Énoncez la loi de Beer-Lambert.
2. Calculer la concentration de chaque étalon et observer si la loi de Beer-Lambert s'applique bien à cette gamme étalon ?
3. Calculer la concentration en caféine de chaque boisson gazeuse (Pepsi-cola, Coca-Cola, Dr Pepper et Red Bull).
4. Pourquoi la Red Bull a-t-elle été mesurée dans une cellule de trajet optique différent ?
5. Le fabricant de la boisson énergétique Isostar annonce une teneur en caféine de 0.119 g/L. Quelle serait l'absorbance mesurée selon notre protocole (prise de 5 ml complétée à 100 ml et cellule de 1 cm) ?

Spectroscopie – TD 2

Ex. 3 :

La concentration fluviale en ions nitrate (NO_3^-) est un facteur essentiel du phénomène de marée verte. On se propose d'en doser la concentration dans trois affluents d'une rivière Bretonne. Au final, la qualité d'une eau sera considérée très bonne si sa concentration en ions nitrate ne dépasse pas 10 mg/l, bonne jusqu'à 50 mg/l, mauvaise au-delà.

Les absorbances de solutions étalons de diverses concentrations en ions nitrate (NO_3^-) dans l'eau, à 220 nm, sont données dans les tableaux ci-dessous ainsi que les absorbances des échantillons prélevés dans les affluents, mesurées dans les mêmes conditions expérimentales.

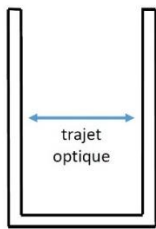
Série A : Expériences utilisant une cellule en quartz de 1 cm de trajet optique												
	Solutions étalons									Echantillons		
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	affluent_1	affluent_2	affluent_3
Concentrations (mg/l)	0,0	4,0	15,0	25,0	35,0	40,0	50,0	60,0	70,0			
Absorbance	0,000	0,054	0,208	0,347	0,480	0,546	0,611	0,639	0,658	0,123	0,646	0,475

Série B : Expériences utilisant une cellule en quartz de 0.5 cm de trajet optique												
	Solutions étalons									Echantillons		
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8		affluent_1	affluent_2	affluent_3
Concentrations (mg/l)	0,0	20,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0				
Absorbance	0,000	0,136	0,271	0,345	0,411	0,482	0,547	0,614		0,061	0,439	0,237

- 1) Expliciter la loi quantitative applicable à cette problématique en précisant les symboles utilisés et leurs unités.
- 2) Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?
- 3) Déterminer la concentration en ions nitrate dans chacun de ces trois affluents et leur attribuer une qualité.
- 4) Un quatrième échantillon (affluent_4) présente 83 % d'absorption, à 220 nm, mesurée dans une cellule de 0.5 cm de trajet optique. Qu'en est-il de sa concentration en ion nitrate ?

Ex. 4 :

On dispose d'un spectromètre d'absorption UV-Visible simple faisceau qui ne fournit qu'une mesure d'intensité, ce qui nécessite de maîtriser la loi d'absorption pour accéder à l'absorbance d'un échantillon. On donne ci-dessous les conditions et intensités (en unité arbitraire ua) mesurées à deux longueurs d'ondes pour diverses expériences. Bien évidemment la détection est identique pour chaque longueur d'onde.

Schéma d'une cellule	Expériences	Cellule	Intensités mesurées (ua)	
			410 nm	230 nm
	Aucun échantillon (l ₀)	-	19.15	13.83
	Cellule vide	0.5 cm	<u>19.15</u>	<u>13.11</u>
	Cellule remplie de solvant S	0.5 cm	<u>19.15</u>	<u>12.25</u>
	Cellule remplie d'une solution du produit X dans le solvant S et de concentration C = 0.02 mol/l	0.5 cm	<u>19.15</u>	<u>1.57</u>

- 1) Quelle longueur d'onde choisir pour développer une méthode de dosage du produit X dans ce solvant S : 410 nm ou 230 nm ?
- 2) Calculer alors le coefficient d'extinction molaire du composé X à la longueur d'onde choisie.
- 3) On recommence les trois dernières expériences avec une cellule identique à l'exception du trajet optique qui est doublé, soit 1.0 cm. Recalculer les six intensités (soulignées) qui seraient obtenues avec cette cellule.

Spectroscopie – TD 3

Etude du modèle de l'oscillateur harmonique

Traitement classique

Soit une masse m soumise à une force de rappel selon l'axe x : $f(x) = -k.x$ avec $k > 0$.

1. Exprimer l'énergie potentielle classique $V(x)$ dont dérive cette force.
2. Quelle équation de la dynamique régit le mouvement de cette masse ?

La solution générale est de la forme $x(t) = A.\sin(\sqrt{k/m} . t + b)$ avec $v=1/2\pi \sqrt{k/m}$ et l'énergie totale $E = V(x) + 1/2mv^2$ est constante.

3. Figurer sur un schéma les énergies classiques possibles dans ce système.
4. Quelle est la plus petite valeur possible pour E ? A quoi correspond cette situation ?
5. Pour une énergie totale E' quel est le domaine de valeurs possibles pour la variable x ?

Traitement quantique

6. Exprimer l'opérateur quantique correspondant à ce système.
7. Soient les fonctions d'onde $\phi_0(x) = A_0.\exp(-x^2/a^2)$ et $\phi_1(x) = A_1.x.\exp(-x^2/a^2)$.
Quelle est la valeur de a qui rend ces fonctions solutions de l'équation de Schrödinger ?
8. Calculer les énergies associées E_0 et E_1 .
9. Calculer $E_1 - E_0$. Que constatez-vous ?
10. Calculer les constantes de normalisation A_0 et A_1 .
11. Analyser la figure suivante. Quelles sont les différences avec les propriétés de l'oscillateur harmonique traité classiquement ?

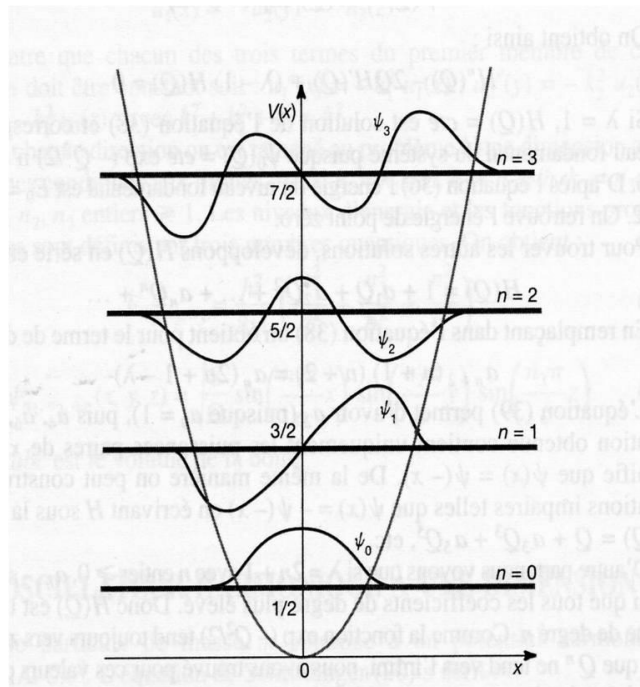


Figure 1 : Représentation graphique des fonctions d'ondes

Complément :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx = \sqrt{\pi} / \beta$$

Spectroscopie – TD 4

Ex. 1 : Application du modèle de l'oscillateur harmonique

Spectre de vibration et de rotation de la molécule HF.

1. Le nombre d'onde de vibration de la molécule HF vaut $\nu_0 = 4138.5 \text{ cm}^{-1}$.
2. Dans le cadre de l'approximation harmonique, calculer la constante de force de la liaison (en N.m^{-1}).
3. On considère l'isotope DF. Quel est l'influence de la substitution isotopique sur la force de liaison ? Calculer le nombre d'onde de vibration de cet isotope en cm^{-1} .
4. Quelle est la fréquence de vibration de la molécule HF dans le premier niveau excité $v=1$? Calculer l'ordre de grandeur de l'amplitude de vibration de la molécule HF lorsqu'elle est dans son état fondamental d'énergie et dans le cas du premier niveau vibrationnel excité.

Dans le domaine micro-onde, on observe que la molécule HF donne absorption un spectre dont les deux premières raies sont distantes de 41.12 cm^{-1} .

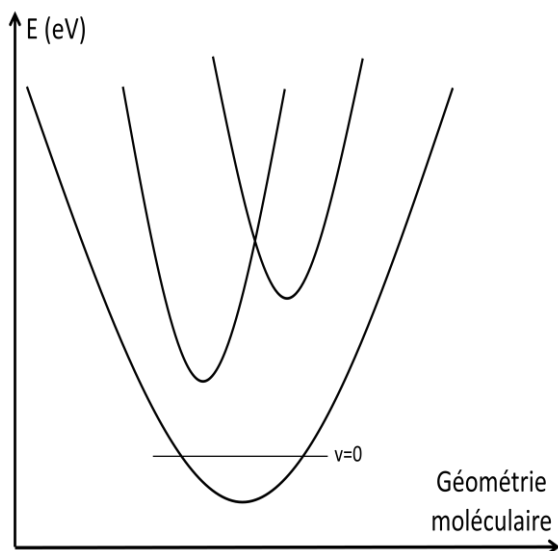
5. En déduire la valeur de la distance d'équilibre en Å entre les deux atomes de H et F (on se place dans le cadre du rotateur rigide). Pour chacune de ces deux raies d'absorption donner les nombres quantiques de rotation de l'état initial et de l'état final.
6. On observe sur le même spectre que les raies 10 et 11 sont distantes de $37,82 \text{ cm}^{-1}$. En déduire une nouvelle valeur de la distance d'équilibre (on se place toujours dans le cadre du rotateur rigide). Quels sont les nombres quantiques mis en jeu dans ces deux transitions ? En comparant les deux distances calculées, que peut-on dire quant à la rigidité de la molécule ? Donner une interprétation physique de cette variation de la longueur de liaison.
7. Quelle précision sur les nombres d'onde serait nécessaire pour distinguer sur ce spectre la présence de l'isotope H^{20}F (on raisonnera sur les deux premières raies du spectre de rotation pure).
8. A l'aide des données de cet exercice, dessinez l'allure du spectre complet d'absorption IR de la molécule HF (spectre dit de rotation-vibration) en faisant le lien avec un diagramme des niveaux d'énergies associés à ce spectre.

Ex. 2 :

La transition en absorption de $(v=0, J=3)$ vers $(v=1, J=2)$ d'une vibration fondamentale 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 2358 cm^{-1} .

- 1) Calculer (en cm^{-1}) la constante rotationnelle de cette molécule.
- 2) Calculer (en cm^{-1}) la fréquence de vibration de cette molécule.
- 3) Calculer (en kJ.mol^{-1}) l'énergie du niveau $(v=1, J=0)$.

Spectroscopie – TD 5



Soient :

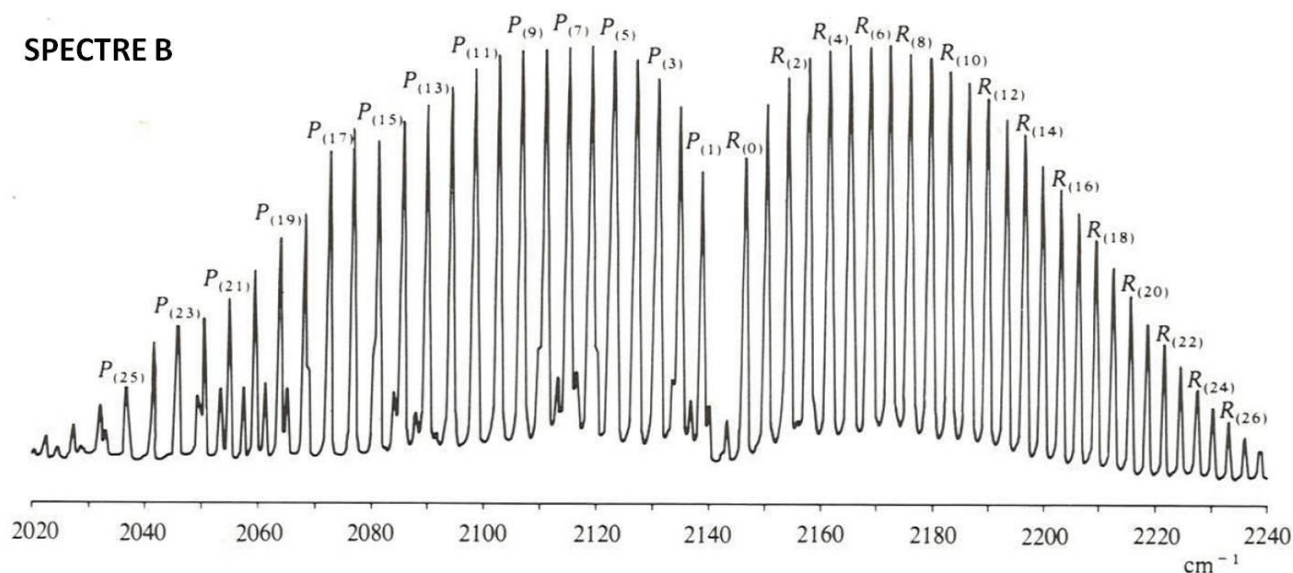
- Le diagramme d'énergie schématisant les trois premiers états électroniques d'un système moléculaire donné ci-contre.
- Le fait que l'état électronique excité T1 est plus bas en énergie que l'état électronique excité S1.
- L'hypothèse que les niveaux vibrationnels $v=0$ des états électroniques excités sont confondus avec les fonds des puits.
- $ES_0(S_0) = 0$ eV : l'énergie (prise comme référence) de l'état électronique fondamental S0 à la géométrie d'énergie minimale de cet état S0 dans l'état vibrationnel $v=0$.
- $ES_1(S_0) = 3,47$ eV : l'énergie dans l'état électronique excité S1 à la géométrie d'énergie optimale de S0
- $ES_1(S_1) = 2,87$ eV : l'énergie dans l'état électronique excité S1 à sa géométrie d'énergie minimale.
- L'émission de phosphorescence de ce système moléculaire attendu à 471 nm.

Questions :

- 1) Indiquer sur le diagramme pour chaque courbe le nom de l'état électronique correspondant (S0, S1, T1).
- 2) Déterminer les transitions électroniques à priori permises pour ce système à trois états. Indiquer le « type de spectroscopie » associée à chacune de ces transitions. Dessiner ces transitions sur le diagramme à l'aide de flèches.
- 3) Calculer la longueur d'onde (en nm) d'absorption de ce système moléculaire depuis son état électronique fondamental.
- 4) Calculer la longueur d'onde (en nm) de l'émission de fluorescence moléculaire attendue pour ce système.
- 5) Calculer $ET_1(T_1)$, l'énergie de l'état électronique excité T1 à la géométrie d'énergie optimale de cet état T1.
- 6) Placer sur l'axe en énergie du diagramme les intitulés et les valeurs des énergies $ES_0(S_0)$, $ES_1(S_0)$, $ES_1(S_1)$ et $ET_1(T_1)$. (Attention, le diagramme n'est pas à l'échelle).
- 7) En supposant que dans son état fondamental, la molécule vibre à la fréquence de 2140 cm^{-1} , calculer l'écart énergétique (en eV) entre le fond du puits de potentiel et le niveau $v=0$.

Spectroscopie – TD 6

Soit deux spectres d'absorption de rotation-vibration de la molécule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ en phase gaz :



- Pour cette molécule, la transition vibrationnelle pure (2143 cm^{-1}) est interdite.
- La constante rotationnelle vaut 1.92 cm^{-1} .

Questions :

- 1) Comment expliquer la différence d'allures des spectres A et B ?
- 2) Expliquer qualitativement l'allure du spectre B, soit l'origine des bandes d'absorption, leurs positions en énergie et la variation des intensités relatives.
- 3) Appliquer la statistique Maxwell-Boltzmann pour quantifier ces variations d'intensités relatives.
- 4) Trouver une relation qui permet de prévoir la position du maximum d'absorption.