Corrigé des Exercices

Serie-2 (Spectres de Rotation)

Ex.1

Masse réduite : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$

$^{1}H\,^{19}F$: $\mu = \frac{1\times19}{1+19} = 0{,}95\ g.mol^{-1}$ $\quad \mu = \frac{0.95}{6{,}02.10^{23}} = 1{,}578.10^{-27}\ kg$. pour une molécule

$^{1}H\,^{127}I$: $\quad m = 1{,}648.10^{-27} kg$
$^{133}Cs\,^{19}F$: $m = 2{,}761.10^{-26}\ kg$
$^{133}Cs\,^{127}I$: $m = 1{,}079.10^{-25} kg$

Ex.2

Energie de rotation : $E_J = hcBJ(J+1)$

Avec $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ et le moment d'inertie $I = \mu\, r^2$

Pour la molecule $^{133}Cs\,^{127}I$: $I = 1{,}1867.10^{-44} kg.m^2$
$B = 2{,}361 m^{-1}$
$E = 4{,}6895.10^{-25}\ J(J+1)$ en joules, ce qui donne :

$J = 0$	E_0=0
$J = 1$	E_1=9,38.10^{-25}
$J = 2$	E_2=2,81.10^{-24}
$J = 3$	E_3=5,63.10^{-24}
$J = 4$	E_4=9,38.10^{-24}
$J = 5$	E_5=1,41.10^{-23}

Ex.3

$\Delta\bar{\upsilon} = 0{,}368 cm^{-1} = 2B$
$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = 0{,}184 cm^{-1} = 18{,}4 m^{-1}$
$I = \frac{h}{8\pi^2 cB} = 1{,}519.10^{-45} kg.m^2$
$\mu = 2{,}761.\,10^{-26}$kg

r= $\sqrt{\frac{I}{\mu}}$ =2,2346.10^{-10} m=0,2346nm

Ex.4

Spectre de rotation de HCI:

B= $\frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}$ 1ère raie : $\in_1$=2B

$^1H^{37}Cl$: μ= 1,6150.10^{-27}kg

$B = 1065{,}61 m^{-1}$

$\in_1$=21,31cm^{-1}

$^1H^{37}Cl$: μ= 1,6174.10^{-27}kg

$B = 1064{,}01 m^{-1}$

$\in_1$=21,28cm^{-1}

Ecart entre les 2 raies : 0,03 cm^{-1} < résolution du spectromètre (0,1 cm^{-1}) ; on ne peut donc pas différencier les raies appartenant aux 2 isotopes du chlore .

Ex.5

1- les raies du spectre d'absorption dans l'infra-rouge lointain sont dues à des transitions entre états rotationnels de l'état fondamental de vibration.
Seules les transitions j→ $j+1$ sont permises. Le nombre d'onde $\bar{\upsilon}_{J\to J+1}$ d'une transition rotationnelle est tel que:

$$\bar{E}_{J+1} - \bar{E}_J = \bar{\upsilon}_J = \bar{\upsilon}_{J\to J+1} \qquad (1)$$

Si l'on admet que l'énergie d'un état rotationnel est donné par le modèle du rotateur rigide :
$\bar{\upsilon}_J = \bar{E}_{J+1} - \bar{E}_J = B\{(J+1)(J+2) - J(J+1)\} = 2B(J+1)$

$$\bar{\upsilon}_{J\to J+1} = 2B(J+1) \qquad (2)$$

L'écart entre 2 raies consécutives est constant et égal à $2B$. En effet:

$$\Delta\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}_{J+1\to J+2} - \bar{\upsilon}_{J\to J+1} = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B \qquad (3)$$

D'après l'équation (2) la première transition (J=0→ $J=1$)

Devrait apparaitre à $2B$. D'après le spectre observé la valeur de $2B$ étant voisine de 20 cm^{-1}la première raie observée (83.03cm^{-1}) correspond donc à la transition
$J = 3 \to J = 4$.

L'indexation du spectre est la suivante:

83.03	104.10	124.30
(3 → 4)	(4 → 5)	(5 → 6)

2- La valeur moyenne de la constante $\overline{B}$ est:

$B_{moyen} = 10.25cm^{-1}$

donc $I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6,625.10^{-27}}{8(3,14)^2.10,257.\ 3.10^{10}} = 2,732.10^{-40}g\ .cm^2$

comme $I = \mu r^2$ $\quad \mu$ masse réduite = $\frac{m_H\, m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$

$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,295.\,10^{-8}cm\ =\ 1,295A°$

3- Si l'on considère le modèle du rotateur non rigide l'expression du nombre d'onde d'une transition $\bar{\upsilon}_{J\to J+1}$ devient:

$\bar{\upsilon}_{J\to J+1} = 2B(j+1) - 4D(j+1)^3$ (4)

Dans ces conditions l'écart entre deux raies consécutives n'est plus constant.

$\Delta\bar{\upsilon}$=$\bar{\upsilon}_{J+1\to J+2} - \bar{\upsilon}_{J\to J+1}$=$2B + 4D\{(J+1)^3 - (J+2)^3\}$

L'écart $\Delta\bar{\upsilon}$ va en diminuant lorsque j augmente ce qui est le cas pour le spectre observé.

$$\Delta\bar{\upsilon}: 21,07 - 20,20 - 20,73 - 20,48 - 20,35 - 20,52\ et\ 20,12$$

On peut d'ailleurs déterminer la valeur de $\bar{B}$ et de la constante $\bar{D}$ de telle façon que la relation (4) redonne au mieux la valeur des nombres d'onde observés (méthode des moindres carrés).

La valeur de D est de l'ordre de $0,0015cm^{-1}$.

4- La position des raies devant apparaitre dans le domaine $0 - 83,3cm^{-1}$ est donnée approximativement par l'expression (2):

$J = 0 \to J+1$ $\quad \bar{\upsilon} \approx 20,5cm^{-1}$

$J = 1 \to J+2$ $\quad \bar{\upsilon} \approx 41cm^{-1}$

$j = 2 \to j+3$ $\quad \bar{\upsilon} \approx 61,5cm^{-1}$

Il y a donc au totale 3 raies manquantes.