

Corrigé des Exercices

Serie-3 (Spectres de vibration)

Exercice-1

a- On note que les raies sont également espacées d'une énergie de 4 cm^{-1} .

$$2B = 4 \text{ cm}^{-1} \text{ et } B = 2 \text{ cm}^{-1}$$

On reconnaît sans difficulté l'absence d'une raie à 2144 cm^{-1} . Cette raie représente la transition de vibration pure. Cette transition est inexistante à cause de la règle de sélection $\Delta J = +1$. Les raies situées à des énergies supérieures font partie des raies riches, R ($\Delta J = +1$) et celles à plus basses énergies sont appelées les raies pauvres, P ($\Delta J = -1$).

Le moment d'inertie de la molécule est obtenu à l'aide de la relation :

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c I} \Rightarrow I = \frac{h}{8 \pi^2 c B}$$

$$I = \frac{(6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J s})}{8 \pi^2 (2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}) \times (2 \text{ cm}^{-1})} \times \frac{1}{(100 \text{ m}^{-1}/\text{cm}^{-1})}$$

$$I = 14,00 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mu = \frac{12 \times 16}{12 + 16} \text{ g/mol} \times \frac{10^{-3} \text{ kg/g}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ /mol}}$$

$$\mu = 1,1387 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Le facteur 10^{-3} est introduit pour tenir compte du fait que les masses atomiques sont exprimées en kg/mol et que le rotateur étant bien la molécule, la masse de la molécule est égale à la masse molaire divisée par le nombre d'Avogadro.

En remplaçant chaque valeur littérale par sa valeur numérique, on obtient :

$$r^2 = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{8 \pi^2 \times 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \times 1,1387 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \times 2 \text{ cm}^{-1}} \times \frac{\text{cm}^{-1}}{100 \text{ m}^{-1}}$$

$$r^2 = 1,229 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$r = 1,109 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,109 \text{ \AA}$$

Notons que ce résultat peut être obtenu plus simplement grâce à la relation $r^2 = I/\mu$.

- b- Les données numériques suggèrent que l'intervalle entre les raies est constant, ce qui laisse entrevoir que la constante de distorsion centrifuge est nulle, ou du moins très faible. Pour obtenir sa valeur, il aurait fallu utiliser un appareil de mesure à grande résolution, de façon à pouvoir mesurer les raies avec une précision de un ou deux ordres de grandeur supérieure. Par ailleurs, l'observation et la mesure de plusieurs autres raies auraient sans doute facilité cette mesure.

Exercice-2

1. Plaçons-nous dans le cadre de l'oscillateur harmonique . Les niveaux d'énergie , équidistants , sont donnés par :

$$\bar{E}_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_0 \text{ en } \text{cm}^{-1}$$

La règle de sélection pour les transition entre deux niveaux vibrationnels en spectroscopie d'absorption est donnée par $\Delta V = +1$. Vu qu'à la température ordinaire la plupart des molécules sont dans leur état fondamental de vibration une seule transition de $V=0 \rightarrow V=1$ est possible.

Une seule bande devrait donc apparaître dans le spectre I.R.

Notons que même si l'on ne tenait pas compte de la règle de sélection et supposons toutes les transition de $V = 0$ à V quelconque permises, les nombres d'onde des bandes correspondantes devraient être des multiples de $\bar{\nu}_0$, à cause de l'équidistance des niveaux d'énergie . Ce qui n'est effectivement pas le cas .

Dans le cadre de l'oscillateur anharmonique

les niveaux d'énergie de vibration sont donnée par :

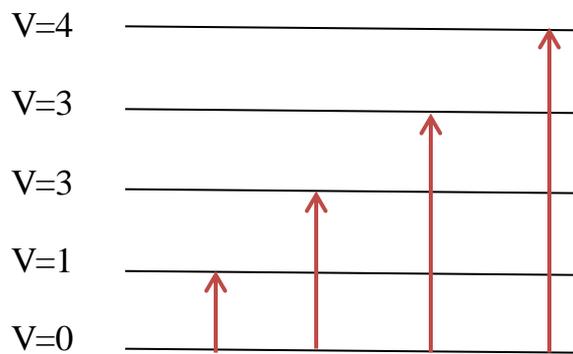
$$\bar{E}_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \bar{\nu}_e x_e \left(V + \frac{1}{2} \right)^2$$

La règle de sélection en absorption I.R. est $\Delta V = 1, 2, 3, \dots$. Toutes les transitions de l'état fondamental $V = 0$ à l'état excité V sont permises.

Calculons le nombre d'onde $\bar{\nu}_{0 \rightarrow V}$ de la bande due à la transition de $V = 0 \rightarrow V$ $\bar{\nu}_{0 \rightarrow V} = \bar{E}_V - \bar{E}_0$

$$= \left\{ \left(V + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \overline{\nu_e x_e} \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} - \left\{ \frac{1}{2} \bar{\nu}_e - \frac{1}{4} \overline{\nu_e x_e} \right\}$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow V} = V \bar{\nu}_e - V(V + 1) \overline{\nu_e x_e}$$



L'indexation des bandes et les nombres d'onde correspondants sont les suivants :

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2885,9 \text{ cm}^{-1} = \bar{\nu}_e - 2 \cdot \overline{\nu_e x_e}$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 5668,0 \text{ cm}^{-1} = 2\bar{\nu}_e - 6\overline{\nu_e x_e}$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 3} = 8346,9 \text{ cm}^{-1} = 3\bar{\nu}_e - 12\overline{\nu_e x_e}$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 4} = 10.923,1 \text{ cm}^{-1} = 4\bar{\nu}_e - 20 \overline{\nu_e x_e}$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 5} = 13.396,5 \text{ cm}^{-1} = 5\bar{\nu}_e - 30\overline{\nu_e x_e}$$

- La résolution du système d'équation précédent permet d'obtenir les deux inconnues $\bar{\nu}_0$ et $\overline{\nu_e x_e}$.

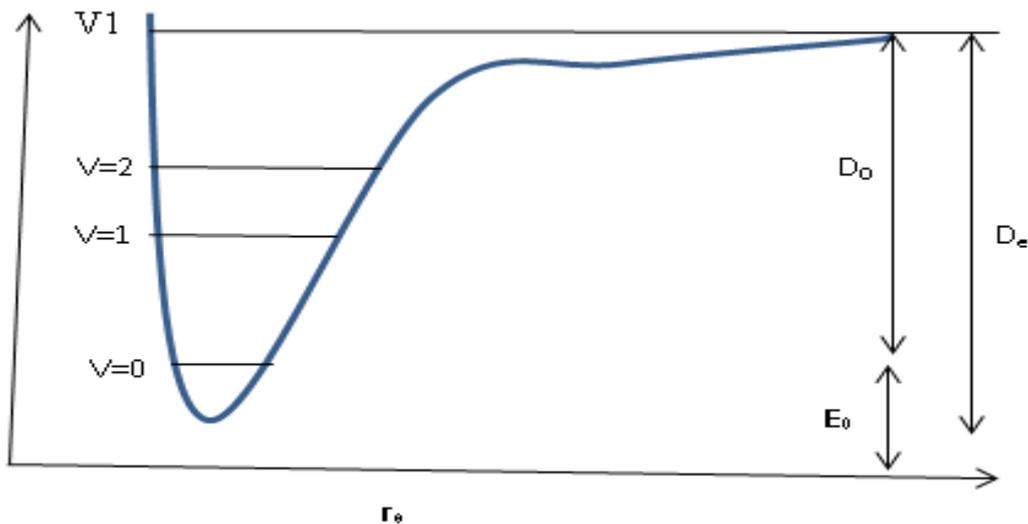
Ce système étant surdéterminé on peut utiliser pour sa résolution , la méthode des moindres carrés , ou bien résoudre des paires différentes d'équations et effectuer la moyenne des $\bar{\nu}_e$ et $\bar{\nu}_e x_e$ ainsi obtenus .

On obtient ainsi $\bar{\nu}_e = 2987,7 \text{ cm}^{-1}$

$$\bar{\nu}_e x_e = 52,1 \text{ cm}^{-1}$$

3. L'existence d'un niveau de vibration limite, au-delà duquel la molécule se dissocie ne peut également être interprétée qu'au moyen du modèle de l'oscillateur anharmonique .

\bar{D}_0 est l'énergie de dissociation expérimentale de la molécule . Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier la molécule . Celle-ci étant pris dans son état fondamental de vibration .



\bar{D}_e , énergie de dissociation à l'équilibre correspondrait à l'énergie à fournir pour rompre la liaison, la molécule étant supposée dans l'état hypothétique ou elle ne vibre pas ($v = \frac{-1}{2}$).

$$\bar{D}_e = \frac{h\bar{\nu}_e^2}{4\bar{\nu}_e x_e} = 42.890,1 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 5,30 \text{ eV} = \bar{D}_e$$

$$\bar{E}_0 = \frac{1}{2}\bar{\nu}_e - \frac{1}{4}\bar{\nu}_e x_e = 1.481,8 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \bar{E}_0 = 0,18 \text{ eV}$$

$$\bar{D}_0 = 5,12 \text{ eV}$$

4- l'énergie de vibration tend à être continue avant la dissociation de la molécule. Afin de déterminer l'ordre de grandeur du (dernier) niveau de vibration avant la dissociation écrivons:

$$\bar{E}_{V_1} - \bar{E}_0 \approx \bar{D}_0 \Rightarrow \bar{E}_{V_1} \approx \bar{D}_e$$

Plaçons nous légèrement en dessous de la limite de dissociation. Prenons par exemple une différence de 200 cm^{-1} ($\approx 0,025 \text{ eV}$); on a alors :

$$\bar{E}_{v_1} = \bar{D}_e - 200 = (V_1 + \frac{1}{2}) \bar{\nu}_e - (V_1 + \frac{1}{2})^2 \overline{\nu_e x_e}$$

En remplaçant \bar{D}_e , $\bar{\nu}_e$ et $\overline{\nu_e x_e}$ par leurs valeurs on obtient l'équation du second degré.

$$-52,1x^2 - 2.987,7x - 42.732,5 = 0 \quad \text{ou}' \quad V + \frac{1}{2} = x$$

La résolution de cette équation permet de calculer V_1 . On trouve ainsi $V_1 \approx 27$. A partir de cette valeur de V , la molécule se trouve dans une zone de dissociation.