

## Série de TD N° 4

### Spectroscopie Infrarouge

#### Exercice N° 1

Considérons la molécule  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  de distance internucléaire  $r = 0.141$  nm.

1) Calculer :

- Sa masse réduite  $\mu$  en kg ;
- Sa constante de rotation  $B$  en  $\text{m}^{-1}$  ;

2) Donner l'expression de l'énergie de rotation  $E_J$  et du nombre de population  $N_J/N_0$  à  $T = 300$  K en fonction du nombre quantique de rotation  $J$ . Pour quelle valeur de  $J$  la population  $N_J$  présente-t-elle l'état le plus peuplé ?

3) Chercher numériquement cet état. Comparer les résultats avec ceux trouvés précédemment.

4) Calculer la position et l'intensité des 5 premières raies.

5) Tracer le diagramme d'énergie et le spectre de rotation.

#### Exercice N° 2

Le spectre rotationnel d'absorption de  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  se compose d'un certain nombre de raies dont les nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) sont : 84.23 – 104.53 – 124.73 – 145.03 – 165.51 – 186.18 – 206.38 – 226.50.

- 1- Déterminer la valeur moyenne de la constante de rotation  $B_{\text{moy}}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) ;
- 2- Indexer les raies d'absorption.

#### Exercice N°3

On donne le nombre d'onde de vibration fondamentale  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 550, 1100, 1200, 3000, 800 de quelques liaisons diatomiques : C-C, C-Br, C-O, C-H, C-Cl.

Attribuer  $\bar{\nu}$  à chaque type de liaison.

#### Exercice N°4

Les nombres d'onde des vibrations fondamentales des halogénures d'hydrogène sont donnés dans le tableau suivant :

	$\text{H}^{19}\text{F}$	$\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}^{81}\text{Br}$	$\text{H}^{127}\text{I}$
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	4141.3	2988.9	2649.7	2309.5

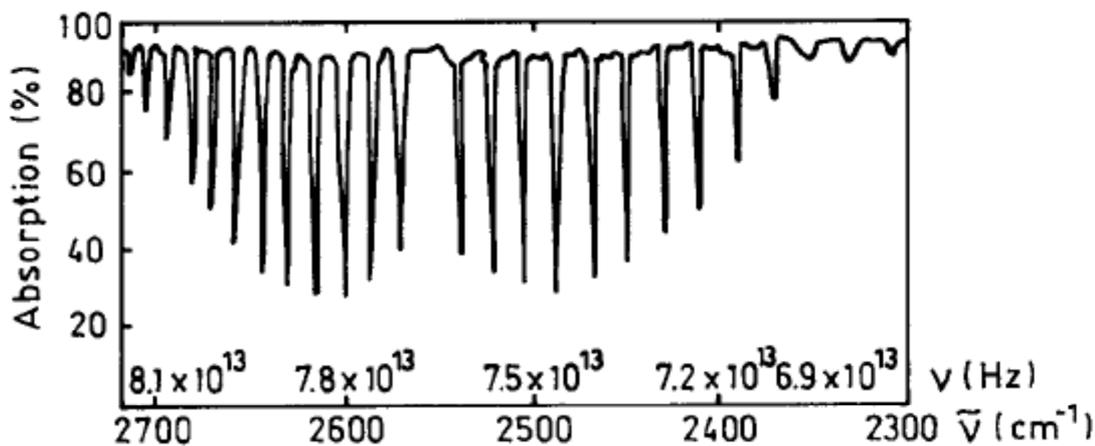
1- Calculer les constantes de force des liaisons hydrogène-halogène.

2- En déduire les nombres d'onde des vibrations fondamentales des halogénures de deutérium.

### Exercice N°5

La figure ci-dessous montre l'intensité absorbée par un gaz  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  en fonction du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

- 1) De quel type de spectre s'agit-il ?
- 2) Décrire en détails le spectre ;
- 3) Donner la règle de sélection ;
- 4) Donner l'expression de l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  et du terme spectral  $\bar{\nu}$  ; Expliquer chaque terme.
- 5) Déterminer à partir de la partie centrale du spectre la constante de rotation  $B$  ( $\text{m}^{-1}$ ). En déduire le moment d'inertie  $I$  et la longueur de liaison  $r_0$  ( $\text{Å}$ ) de la molécule.
- 6) Déterminer à partir du spectre le nombre d'onde de vibration fondamentale  $\bar{\nu}_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). En déduire la constante de force  $k$ . On donne :  $h = 6.62 \times 10^{-34}$  Js,  $c = 3 \times 10^8$  m/s,  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$



### Exercice N° 6

Les 3 premières raies Stokes du spectre rotationnel RAMAN de  $^{16}\text{O}_2$  sont séparées de la raie excitatrice de  $14.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $25.8 \text{ cm}^{-1}$  et  $37.4 \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant l'approximation du rotateur rigide déterminer la valeur de la distance internucléaire  $r$ . On donne :  $h = 6.62 \times 10^{-34}$  Js,  $c = 3 \times 10^8$  m/s.

### Exercice N°7

1- La détermination des constantes de forces et des distances internucléaires d'équilibre pour les molécules diatomiques homo-nucléaires ne sont possible que par spectroscopie Raman. Expliquer pourquoi.

2- On utilise, pour l'obtention du spectre Raman de vibration des molécules  $^1\text{H}_2$ ,  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{35}\text{Cl}_2$ , une radiation excitatrice de longueur d'onde  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . On obtient les écarts Raman suivants :  $\Delta\bar{\nu}(\text{H}_2) = 4400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\bar{\nu}(\text{N}_2) = 2358 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\bar{\nu}(\text{Cl}_2) = 560 \text{ cm}^{-1}$ .

Calculer la constante de force  $k$  de ces molécules.

Déterminer la position de la raie Stokes pour chaque molécule.