

EXERCICES – Spectroscopie infra-rouge

- I-** L'absorption des radiations infra-rouge de longueur d'onde $\lambda_m = 4,330 \mu\text{m}$ par les molécules d'iodure d'hydrogène permet à ces dernières de passer de l'état vibratoire fondamental au premier état excité.
- Représenter les différents niveaux vibrationnels de cette molécule dans un puits de potentiel.
 - Quelle relation existe-t-il entre la fréquence vibratoire (ν_m) de la molécule et celle de la radiation absorbée (ν_{exc}) ?
 - Calculer :
 - la masse réduite du système (μ_m) ;
 - la constante de force de la liaison (k).

Données :

On rappelle que la fréquence vibratoire ν_m s'exprime en fonction de la masse réduite μ_m par la relation : $\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}}$;

Pour un système comportant deux masses m_1 et m_2 , $\mu_m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

L'énergie vibratoire de la molécule ne peut prendre que les valeurs quantifiées :

$$E_n = h\nu_m \left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ avec } n \geq 0 .$$

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(\text{I}) = 126,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

II- Vibrations moléculaires

Soit une molécule formée de deux atomes de masses (m_1, m_2) ; la fréquence vibratoire (ν)

s'exprime en fonction de sa masse réduite ($\mu_m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$) par la relation : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}}$ tandis

que son énergie totale vibratoire dépend d'un nombre quantique ν (entier ≥ 0) du fait qu'elle ne peut prendre que les valeurs : $E_{(\nu)} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$.

- Quelle relation existe-t-il entre la fréquence vibratoire (ν) de la molécule et celle de la radiation absorbée (ν_0) ?
- La molécule $^{19}\text{F}^{79}\text{Br}$ présente une constante de force $k = 400 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Calculer :
 - sa masse réduite en kg.
 - sa fréquence vibratoire.
 - la longueur d'onde et le nombre d'onde de la radiation absorbée. A quel domaine du rayonnement électromagnétique appartient-elle ?

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(^{19}\text{F}) = 19,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(^{79}\text{Br}) = 78,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

III- Pour les vibrations d'élongation des liaisons carbone – azote, les tables donnent :

$$\sigma_{\text{C-N}} = 1300 \text{ cm}^{-1} ; \sigma_{\text{C=N}} = 1650 \text{ cm}^{-1} ; \sigma_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2200 \text{ cm}^{-1}.$$

- Exprimer en eV et $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ les énergies correspondantes.
- Déterminer les constantes de forces pour ces trois liaisons ; commenter ces valeurs.

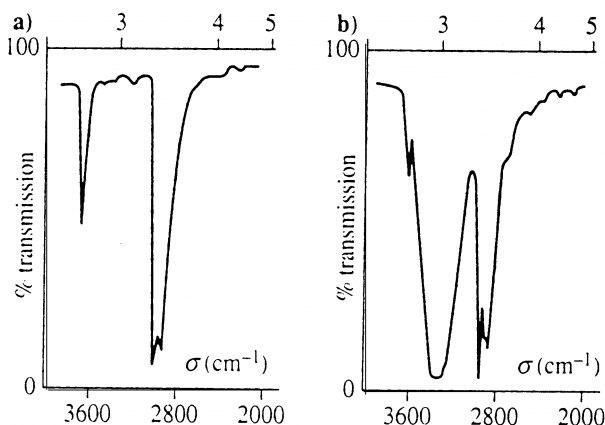
$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; M(\text{C}) = 12,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{N}) = 14,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} ; e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}.$$

IV- Absorption en I.R.

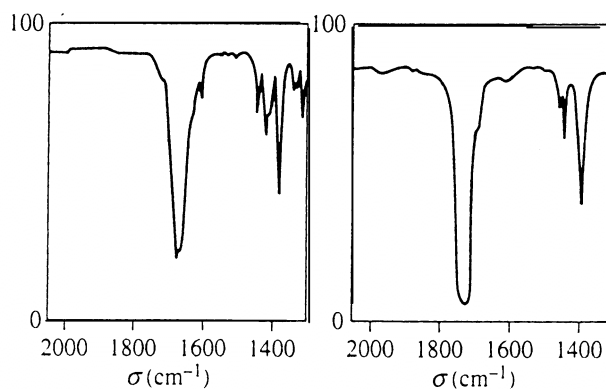
Parmi les modes de vibration suivants, quels sont ceux qui ne donneront pas d'absorption en I.R. ?

- Elongation symétrique de CO_2 .
- Elongation antisymétrique de CO_2 .
- Elongation symétrique de SCO .
- Elongation symétrique de C – C dans le 1,2-diméthylbenzène.
- Elongation symétrique de C – C dans le 1,4-diméthylbenzène.

V- Les documents ci-dessous représentent un extrait des spectres infrarouge de l'éthanol soit en solution dans le tétrachlorométhane, soit en phase vapeur. Attribuer chacun des spectres en justifiant la réponse.



VI- Les documents ci-dessous représentent un extrait des spectres infrarouge de la cyclohexanone et de la cyclohex-2-ène-1-one. Ecrire la formule développée de ces deux cétones. Sachant que les bandes d'absorption observées sont dues aux liaisons C=O, attribuer chacun des spectres en justifiant la réponse.

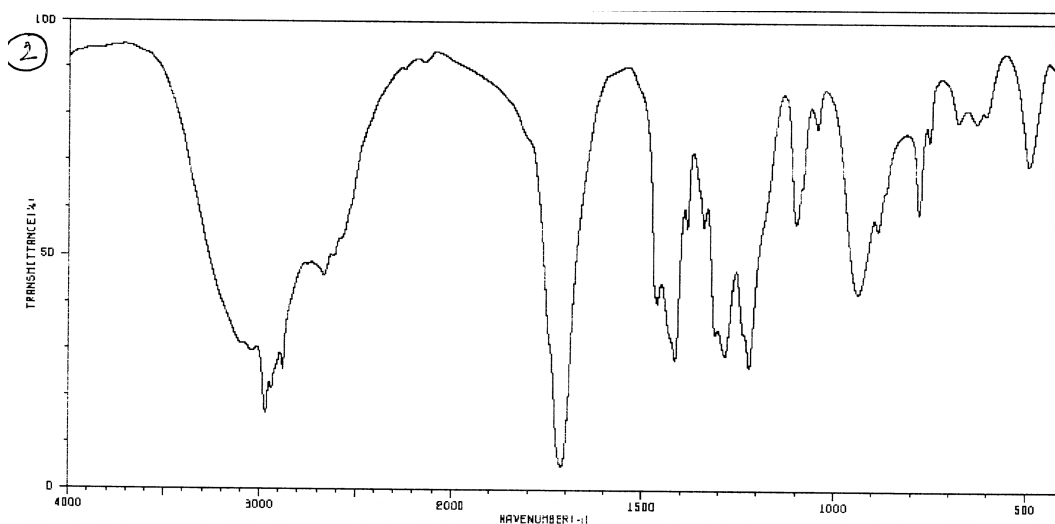
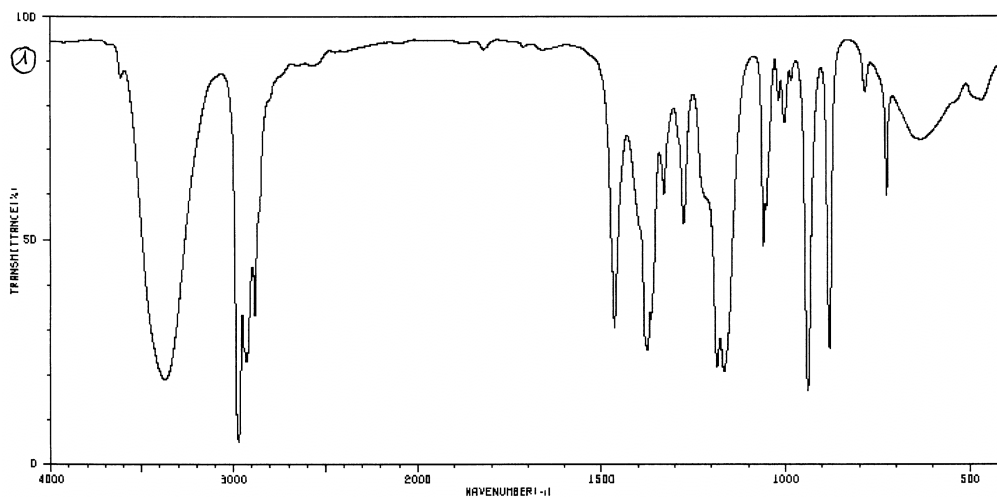


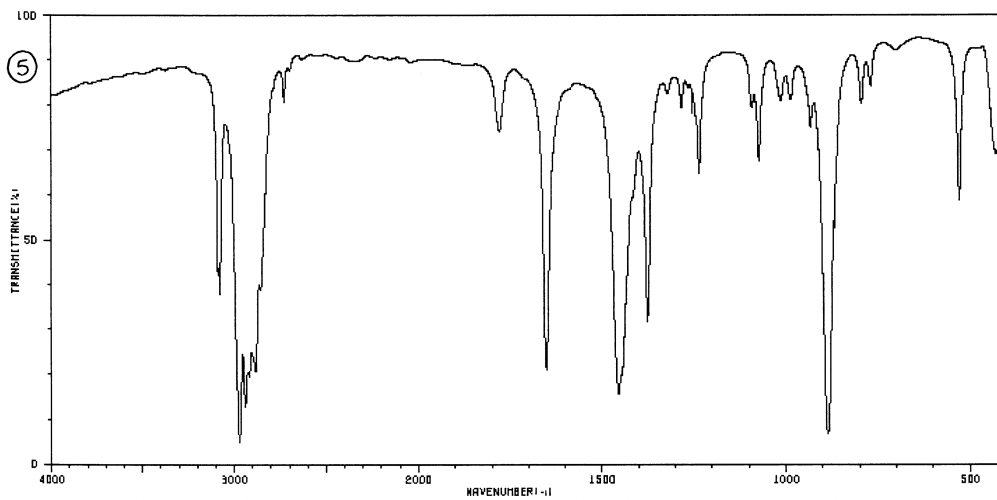
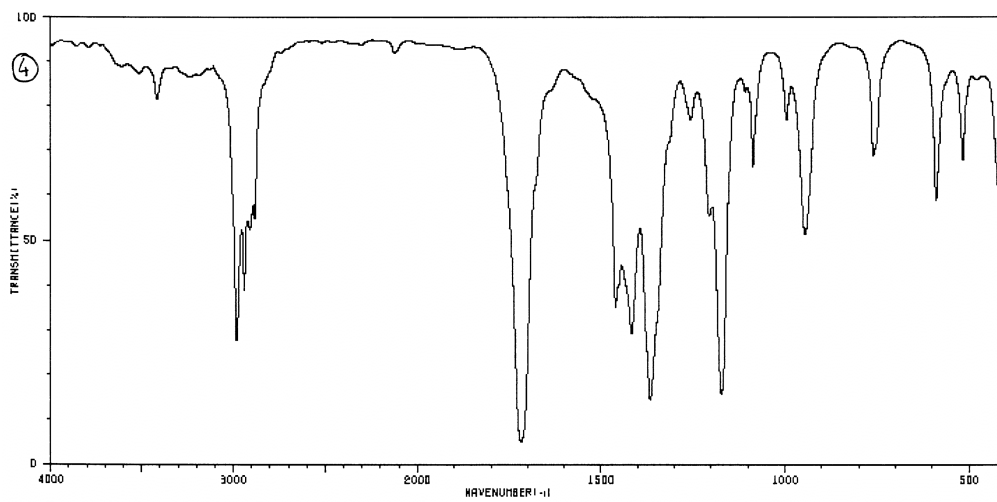
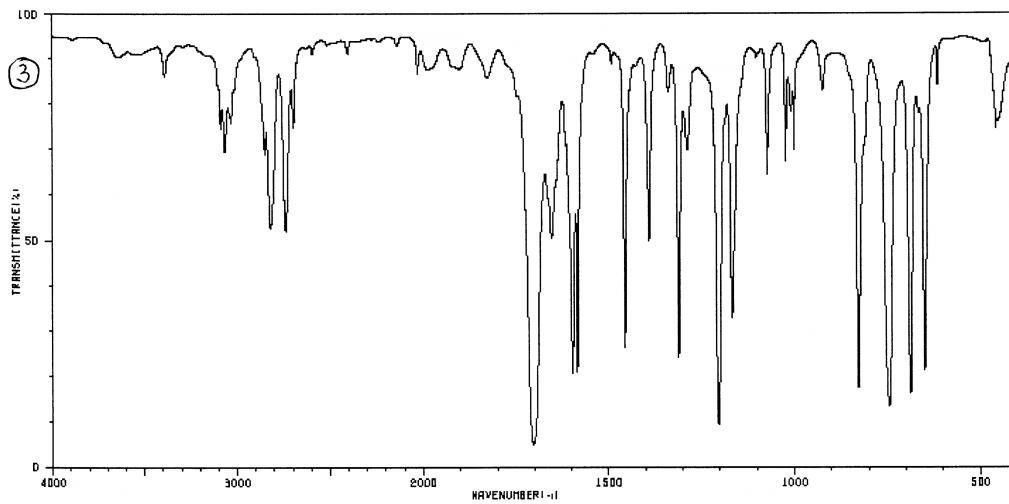
VII- Indiquer de quelle manière se distinguent en infrarouge les composés des couples suivants ; préciser les bandes caractéristiques attendues pour chacun d'eux :

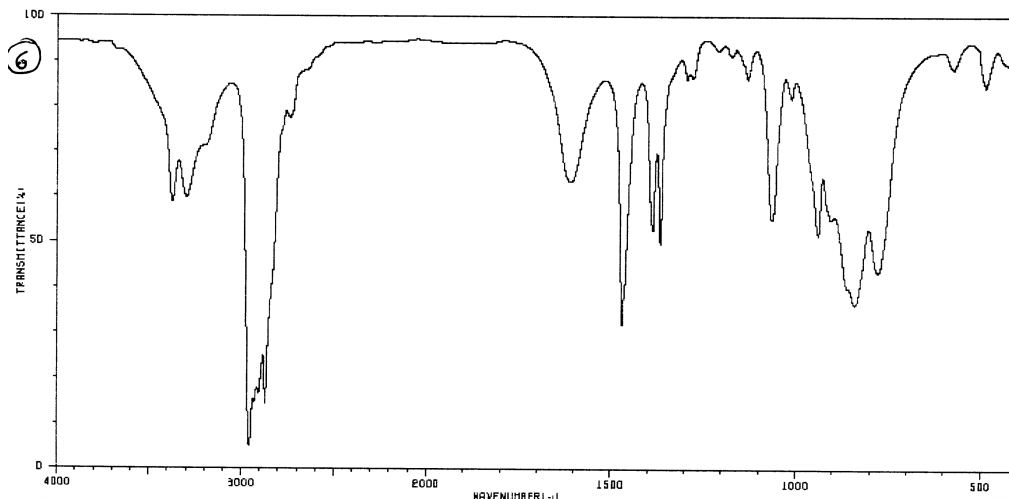
- a- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ et $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$
- b- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
- c- $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CHO}$ et $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$

VIII- Les spectres I.R. ci-dessous sont ceux d'une cétone, d'un alcool, d'un aldéhyde, d'un acide carboxylique, d'une amine primaire et d'un alcène.

Attribuer à chaque spectre le type de composé correspondant.







IX- Méthode de la gamme d'étalonnage en spectroscopie UV
DOSAGE DES IONS CUIVRE (II) DE LA SOLUTION (S) PAR SPECTROPHOTOMETRIE.

On dispose d'une solution étalon (E) de chlorure de cuivre (II) à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution d'ammoniac à 1 mol.L^{-1} et d'une solution à doser (S) contenant des ions cuivre (II) à environ $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Préparer la gamme colorimétrique suivante :

Fliale	0	1	2	3	4
Volume de solution (E) (mL)	0	5	10	15	20
Volume de solution d'ammoniac (mL)	5	5	5	5	5
Eau déminéralisée	qsp 50 mL				

- Diluer la solution (S) au 1/5 : soit (S') la solution obtenue.
- Dans deux fioles X et Y de 50 mL, préparer deux essais de la manière suivante :
 Fliale X : 15 mL de la solution (S') ;
 Fliale Y : 20 mL de la solution (S').
- Ajouter 5 mL de solution d'ammoniac et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée.
- Mesurer l'absorbance A de chaque solution en fixant la longueur d'onde à 600 nm, par rapport à un blanc convenablement choisi.
- Tracer la courbe $A = f(C_{Cu})$.

Q1 – Énoncer la loi de Beer-Lambert en précisant la signification de chaque terme et les limites de sa validité.

Q2 – Indiquer l'intérêt de l'ajout de la solution d'ammoniac.

Q3 – Calculer les concentrations C_{Cu} en ions cuivre (II), pour les fioles 1 à 4.

Q4 – Justifier le choix des prises d'essai pour les fioles X et Y.

Q5 – Calculer le coefficient d'absorption de l'espèce colorée. (la cuve a une longueur de 1,0 cm)

Q6 - Calculer la concentration $C_{Cu^{2+}}$ en ions cuivre (II) de la solution (S).

Q7 – Remplir le tableau suivant (Feuille de résultats)

Donnée : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: $\lg \beta_4 = 12,6$ (maximum d'absorption à 600 nm)

Fliale	0	1	2	3	4	X	Y
C_{Cu} en mmol.L ⁻¹							
Absorbance	0,000	0,042	0,089	0,133	0,182	0,132	0,178

Concentration en Cu^{2+} : calculée à partir de X : $C_{Cu} =$
 calculée à partir de Y : $C'_{Cu} =$

Concentration retenue $C (Cu^{2+}) =$ ± (précision 2 %)

X- Méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV

L'objectif est de doser une solution (S) de permanganate de potassium, pour cela, on dispose d'une solution (M) de permanganate de potassium à exactement $0,00300 \text{ mol.L}^{-1}$.

Diluer au cinquantième la solution (M) de permanganate de potassium dans une fiole de 250 mL ; soit (M') la solution obtenue.

Diluer au centième la solution (S) de permanganate de potassium ; soit (S') la solution obtenue.

Préparer 6 solutions en diluant un volume $V_{S'}$ de solution (S') et un volume $V_{M'}$ de solution (M') dans des fioles jaugées de 50 mL conformément au tableau suivant :

Fiole N°	0	1	2	3	4	5
$V_{S'}$ / mL	10	10	10	10	10	10
$V_{M'}$ / mL	0	5	10	15	20	25
Eau déminéralisée	qsp 50 mL					

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde choisie.
- Faire le zéro.
- Mesurer la valeur de l'absorbance A pour chaque fiole.

Questions :

Q1 – Proposer une longueur d'onde de travail pour ce dosage ; justifier la réponse.

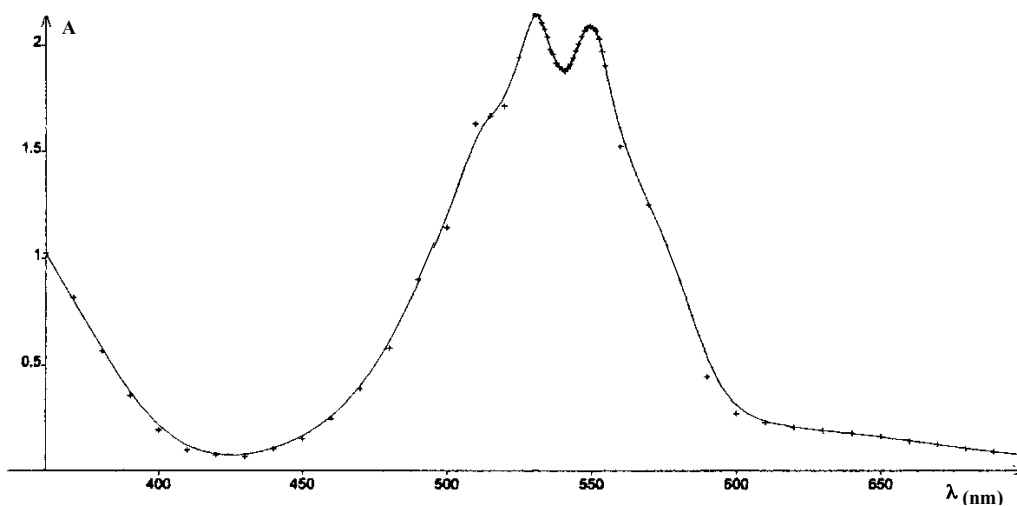
Q2 - Indiquer la composition du blanc nécessaire pour la réalisation des mesures.

Q3- Calculer la concentration molaire $C_{M',i}$ en ions MnO_4^- provenant de la solution (M') dans chacune des fioles F_i (de F_1 à F_6). Présenter les résultats dans un tableau, et tracer la courbe représentant A en fonction de $C_{M',i}$.

Q4 - Montrer que l'absorbance A peut se mettre sous la forme : $A = a \times C_{M',i} + b$. Donner les expressions littérales de a et b en fonction des grandeurs intervenant dans la loi de Beer-Lambert.

Q5 – Déterminer alors C_2 , concentration en ions Mn^{2+} dans la solution (S), en détaillant chaque étape du raisonnement.

Spectre d'une solution de permanganate de potassium à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.



Feuille de résultat

Dosage des ions manganèse (II) par spectrophotométrie (précision 2 %)

Fiole N°	0	1	2	3	4	5
Absorbance	0,142	0,207	0,272	0,338	0,400	0,465

Concentration C_2 retenue : $C_2 = (\quad \pm \quad) \text{ mol.L}^{-1}$