OXYDATION D'HYDROCARBURES
&
SPECTROSCOPIE D'ESPÈCES DIATOMIQUES

Ce problème comprend trois parties indépendantes (A, B et C) et d'importances inégales.

La plus grande attention devra être apportée à la qualité de la rédaction, laquelle devra être concise mais complète. On respectera impérativement les numérotations et notations fournies. Le barème prendra ces différents points en considération.

A. Approche cinétique de l'oxydation d'hydrocarbures

L'objet de cette partie est l'étude cinétique de l'oxydation d'hydrocarbures notés RH en phase gazeuse.
Dans les conditions expérimentales, sauf indication contraire, la pression totale reste faible : les gaz peuvent donc être assimilés à des gaz parfaits.

Données et notations :

R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

Les valeurs suivantes sont valables à T = 600 K :

Enthalpie standard de formation de $HO_2^{\bullet}$: $\Delta_f H°$ ($HO_2^{\bullet}$) = 11 kJ.mol^{-1}

Enthalpies standard de liaison en kJ.mol^{-1} :

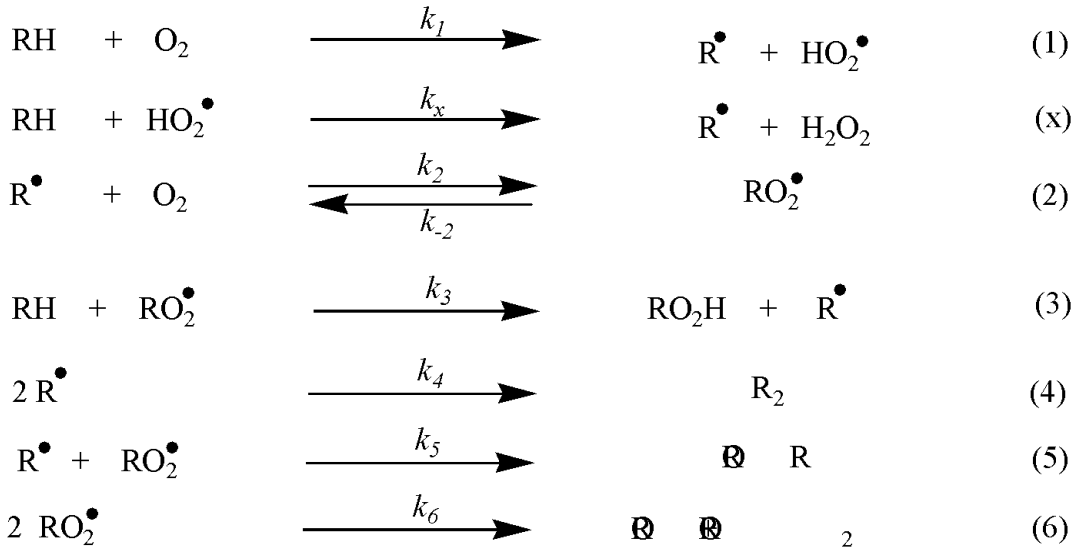
- D_{XY}° : enthalpie standard de dissociation de la liaison X-Y

  D_{HH}° = 436 kJ.mol^{-1}

- $\Delta_d H_{XY}^{\circ}$: enthalpie standard moyenne de dissociation de la liaison X-Y, ou, plus simplement « enthalpie standard de la liaison X-Y» :

Liaison	C-H	C-C
$\Delta_d H^{\circ}$	401	368

On considère le mécanisme suivant, supposé valable pour tout hydrocarbure, et proposé pour les tout premiers instants de l'évolution :



Pour ce mécanisme, on fournit les énergies d'activation suivantes en $kJ.mol^{-1}$:

Étape	(1)	(2)	(3)
E	cf. E_a, question A.VI.3	4	67

A.I. À quel type appartient le mécanisme décrit plus haut ?
En quoi le mécanisme précédent est-il un mécanisme primaire ?

A.II. Nommer chacune des étapes de ce mécanisme.

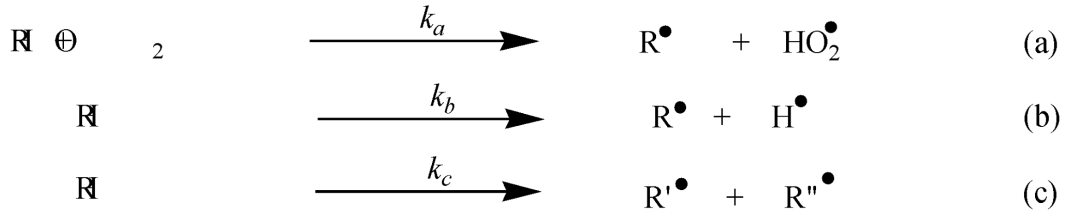
A.III. Quel est le nombre de constituants moléculaires indépendants présents dans le système siège de la transformation ?

A.IV. En déduire le nombre de réactions indépendantes.
Ecrire un ensemble d'équations correspondant à ces réactions indépendantes.

A.V. Écrire trois relations indépendantes liant les vitesses d'apparition ou de disparition des espèces moléculaires.

A.VI. *Étude des réactions d'amorçage*

A priori, on peut envisager trois réactions d'amorçage différentes :



À l'aide de considérations thermodynamiques, on peut prévoir celle correspondant à la plus faible énergie d'activation.

On note :

k_{-a}, k_{-b} et k_{-c} les constantes de vitesse respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens indirect (sens inverse du sens écrit) ;

E_a, E_b et E_c les énergies d'activation respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens direct (sens écrit) ;

E_{-a}, E_{-b} et E_{-c} les énergies d'activation respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens indirect ;

$\Delta_r H_a^\circ$, $\Delta_r H_b^\circ$ et $\Delta_r H_c^\circ$ les enthalpies standard de réaction respectives des processus (a), (b) et (c).

A.VI.1. Dans le cas du processus (a), trouver une relation entre E_a, E_{-a} et $\Delta_r H_a^\circ$. En déduire une expression permettant de calculer la valeur de E_a à partir des données précédentes.

A.VI.2. Mêmes questions pour les processus (b) et (c).

A.VI.3. Calculer E_a, E_b et E_c.

A.VI.4. Le choix du processus (a) dans le mécanisme de combustion semble-t-il justifié à la température $T = 600$ K et lorsque la pression partielle de dioxygène est de l'ordre de 0,4 bar ?

A.VII. *Loi de vitesse*

A.VII.1. En début d'évolution, des mesures de concentration ont fourni le résultat suivant :

$$[RO_2H]/[H_2O_2] \approx 120$$

Que peut-on en conclure quant à la longueur de chaîne ?

On tiendra compte de cette conclusion dans la suite du problème.

A.VII.2. Quelles conditions doivent être satisfaites pour que l'on puisse appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à une espèce chimique ?
Appliquer l'AEQS aux espèces adéquates.

A.VII.3. On note r_0 la vitesse initiale de disparition de l'hydrocarbure RH. Exprimer r_0 en fonction des vitesses d'actes élémentaires du mécanisme.

A.VII.4.a. Montrer que r_0 peut se mettre sous la forme :

$$r_0 = k_3.\frac{\sqrt{k_1}.[RH]_0^{3/2}.[O_2]_0^{1/2}}{D} \qquad \text{(I)}$$

où D est une fonction de k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_5, k_6, $[RH]_0$ et $[O_2]_0$ que l'on explicitera.

A.VII.4.b. La relation (I) fait-elle apparaître des ordres partiels initiaux par rapport à RH et à O_2 ?

A.VII.4.c. Expérimentalement, on observe un ordre initial de 3/2 par rapport à RH et de 1/2 par rapport à O_2. Que peut-on en conclure ?
Écrire, dans ces conditions, la relation (II) donnant l'expression de r_0.

A.VII.5. Quelle est l'étape de terminaison la plus probable ?
Indiquer quelle est l'étape cinétiquement déterminante dans le processus de propagation.
Y a-t-il cohérence entre cette étape cinétiquement déterminante et l'étape de terminaison la plus probable ?

Dans la suite de l'étude, on négligera les deux autres étapes de terminaison.

A.VII.6. Établir l'expression de la vitesse initiale de disparition de l'hydrocarbure en utilisant les équations issues de l'application de l'AEQS, dans le cadre de la seule étape de terminaison envisagée. Vérifie-t-on la relation (II) ?

A.VIII. *Énergie d'activation*

A.VIII.1. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des hydrocarbures en fonction des énergies d'activation des différentes étapes du mécanisme. Calculer cette valeur.

A.VIII.2. Expérimentalement, on trouve les résultats suivants, où T est la température exprimée en Kelvin et k_{obs} est la constante de vitesse exprimée en $L.mol^{-1}.s^{-1}$:

T/K	500	540	570	600	640	700
k_{obs}/ $L.mol^{-1}.s^{-1}$	$5{,}9.10^{-9}$	$1{,}0.10^{-7}$	$8{,}2.10^{-7}$	$4{,}4.10^{-6}$	$3{,}9.10^{-5}$	$5{,}3.10^{-4}$

Le calcul précédent (question A.VIII.1.) est-il en accord avec l'expérience ?

A.IX. *Longueur de chaîne*

On définit la longueur de chaîne par : $\lambda = \frac{r_0}{2r_1}$ où r_1 désigne la vitesse de l'étape (1).

A.IX.1. Quelle est la signification chimique de la longueur de chaîne ? Quelle est l'origine du facteur 2 au dénominateur ?

A.IX.2. Exprimer λ en fonction de constantes de vitesse d'actes élémentaires, de $[RH]_0$ et de $[O_2]_0$.

A.IX.3. On opère maintenant avec des rapports $\frac{[RH]_0}{[O_2]_0}$ constants. Comment varie λ avec la température ? Conclure.

A.X. *Étude d'une réaction de terminaison*

Dans ce paragraphe A.X., la pression totale peut devenir importante.
On s'intéresse à l'influence de la pression sur la constante de vitesse de la réaction de terminaison (6), étape sur laquelle on applique le mécanisme de Lindemann :

$$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_\alpha} (RO_2^{\bullet})_2^{*} \qquad (\alpha)$$

$$(RO_2^{\bullet})_2^{*} \xrightarrow{k_{-\alpha}} RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \qquad (-\alpha)$$

$$(RO_2^{\bullet})_2^{*} + M \xrightarrow{k_\beta} RO_2R + O_2 + M \qquad (\beta)$$

$(RO_2^{\bullet})_2^{*}$ désigne une espèce activée.
M représente une molécule quelconque présente dans le milieu réactionnel.

A.X.1. Quel est le rôle de M ?

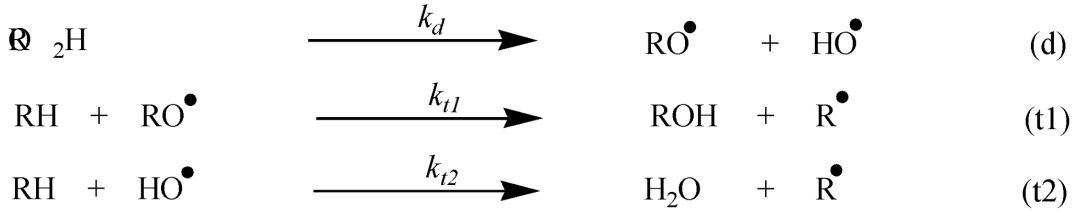
A.X.2. Exprimer k_6 en fonction de k_α, $k_{-\alpha}$, k_β et $[M]$.

AX.3. Dans les cadre de ce modèle, commenter l'influence de la pression sur l'ordre apparent de cet acte de terminaison.

A.X.4. Quelle est l'influence, sur la vitesse globale, de l'ajout modéré de gaz inerte dans le milieu en supposant le réacteur parfaitement agité et fermé (après ajout), la pression totale restant peu importante ?

A.XI. *Réactions secondaires*

Lorsque le taux de conversion de l'hydrocarbure augmente, il faut tenir compte des étapes supplémentaires suivantes :



On se place toujours dans la situation où le seul acte de terminaison est celui déterminé à la question A.VII.5.

A.XI.1. Comment désigne-t-on les étapes (d), (t1) et (t2) ?

A.XI.2. Qualitativement peut-on prévoir si ces étapes ont un effet d'auto-accélération ou un effet d'auto-inhibition ? Justifier brièvement.

A.XI.3. On se place dans les conditions suivantes :

- la vitesse du processus (d) est très importante devant celle du processus (1) ;
- les chaînes sont longues ;
- l'étude a lieu dans un réacteur fermé parfaitement agité.

A.XI.3.a. Exprimer la vitesse nette de formation de RO_2H en fonction de constantes de vitesse d'actes élémentaires, de [RH] et de $[RO_2H]$.

A.XI.3.b. On définit le taux de conversion τ par : $\tau = \dfrac{[RH]_0 - [RH]}{[RH]_0}$.

Montrer que $[RO_2H]$ passe par un maximum que l'on exprimera en fonction du taux de conversion et de $[RH]_0$.

A.XI.3.c. En considérant que la quantité d'hydrocarbures disparue est très faible devant la quantité initiale, montrer que la réaction est auto-accélérée.

B. Approche thermodynamique de réactions de combustion

L'oxydation particulière qu'est la combustion des hydrocarbures est une importante source énergétique. L'objet de cette partie est l'utilisation de réactions de combustion.

On admet que les seuls produits de combustion des hydrocarbures sont le dioxyde de carbone et l'eau.

Données et notations :

- D°_{XY} : enthalpie standard de dissociation de la liaison X-Y ;
- $\Delta_d H^\circ_{XY}$: enthalpie standard moyenne de dissociation de la liaison X-Y, ou, plus simplement l'enthalpie standard de la liaison X-Y.

Les valeurs suivantes sont valables à T = 298 K ; les enthalpies standard sont exprimées en kJ.mol^{-1}.

Enthalpies standard de combustion :

Composé	$C_{(graphite)}$	$H_{2(g)}$	$CH_{4(g)}$	$C_2H_{6(g)}$
$\Delta_{comb}H^\circ$	- 393,5	- 285,8	- 890,3	- 1559,8

Enthalpies standard de sublimation :

Composé	$C_{(graphite)}$	Urée
$\Delta_{sub}H^\circ$	716,7	110,0

Enthalpies standard de formation :

Composé	$CO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$NH_{3(g)}$	$C_3H_{8(g)}$
$\Delta_f H^\circ$	- 110,5	- 241,8	- 46,2	- 103,8

Enthalpies standard de liaison :

Liaison	C-N	C=O	N-H
$\Delta_d H^\circ$	291,6	719,6	390,8

Enthalpies standard de dissociation :

Liaison	O=O	N≡N	H-H	O-H
$D°$	498,3	945,4	436,0	423,5

Capacités thermiques molaires à pression constante *et supposées indépendantes de la température* :

Composé	$N_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_3H_{8(g)}$
C_P° (J.mol^{-1}.K^{-1})	29,1	29,4	37,1	33,6	75,3	73,5

On rappelle que : R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}

B.I.1. Pourquoi l'enthalpie d'un système a-t-elle été désignée par la lettre H ?

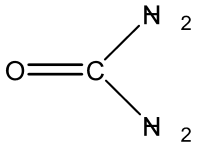
B.I.2. Décrire succinctement les mesures et les calculs que l'on doit effectuer pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

B.II. *Combustions et enthalpies standard de liaison à 298 K*

B.II.1. À partir des données ci-dessus, calculer les enthalpies standard des liaisons C-H et C-C. Comparer brièvement les deux valeurs obtenues.

B.II.2. En déduire l'enthalpie standard de formation du propane gazeux. Comparer avec la valeur tabulée.

B.II.3.a. Calculer, à partir des données ci-dessus, l'enthalpie standard de formation de l'urée solide dont la formule est :



B.II.3.b. On considère l'équation de réaction suivante :

(1) $CO_{2(g)} + 2\ NH_{3(g)} = CO(NH_2)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$ $\Delta_r H° = -132{,}0$ kJ.mol^{-1}

B.II.3.b.1. En déduire l'enthalpie standard de formation de l'urée solide.

B.II.3.b.2. Comparer la valeur obtenue avec celle de la question B.II.3.a. Commenter.

B.III. *Combustion du propane*

On réalise la combustion du propane sous pression constante (P = P° = 1 bar) dans un réacteur calorifugé. La réaction est supposée totale. Les constituants sont assimilés à des gaz parfaits. On considère que la composition volumique de l'air est : dioxygène (20 %) + diazote (80 %).

L'enthalpie standard de combustion du propane à 298 K est $\Delta_{comb}H^{\circ}$ = -2220,0 kJ.mol^{-1}.

B.III.1. Calculer l'énergie interne standard de combustion du propane à 298 K.

B.III.2. La température d'entrée est T_E = 400 K et les flux entrant sont :
propane : 1,10.10^6 mol.h^{-1} ; air : 110,0.10^6 mol.h^{-1} .

B.III.2.a. Calculer la température de sortie T_S.

B.III.2.b. Quels sont les débits entrant (D_E) et sortant (D_S) en m^3.s^{-1} ?

B.IV. *Capacités thermiques*

B.IV.1. Dans le cas général, quelle relation lie les capacités thermiques molaires à pression constante (C_P) et à volume constant (C_V) pour un même constituant ?

B.IV.2. Que devient cette relation dans le cas d'un gaz parfait ?

B.V. *Enthalpies standard de dissociation*

(2) $H_2O_{(g)}$ = $H^{\cdot}$ + $HO^{\cdot}$ $\Delta_r H°_{(298\ K)} = 501{,}8\ kJ.mol^{-1}$

B.V.1. À l'aide de l'enthalpie standard de réaction précédente et de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison O-H donnée plus haut, calculer l'enthalpie standard de liaison O-H.

B.V.2. Interpréter la différence entre l'enthalpie standard de la réaction (2) et D°_{O-H} .

B.V.3. Quelle paramètre, très utilisé en chimie, est calculable à partir des enthalpies standard de liaison ?

C. Propriétés spectroscopiques du radical $HO^{\cdot}$ et de l'anion HO^-

C.I. *Construction des diagrammes d'orbitales moléculaires*

Dans la suite, on note de façon générique les orbitales atomiques par χ, et par φ les orbitales moléculaires. Une fonction d'onde sera notée ψ.
On note H_{ab} l'intégrale de résonance existant entre deux orbitales atomiques (lesquelles seront supposées réelles dans tous les calculs demandés) : χ_a (associée à un atome A) et χ_b (associée à un atome B), interagissant par un hamiltonien $\hat{H}$. On note S_{ab} l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales atomiques.
Ces intégrales et notations sont mathématiquement définies par les deux relations :

$$H_{ab} = \left\langle \chi_a \middle| \hat{H} \middle| \chi_b \right\rangle = \int \chi_a^* \hat{H} \chi_b \, dv$$
$$S_{ab} = \left\langle \chi_a \middle| \chi_b \right\rangle = \int \chi_a^* \chi_b \, dv$$

On pourra être amené à utiliser l'approximation de Wolfsberg-Helmotz dans laquelle K est une constante :

$$H_{ab} = \frac{K}{2} S_{ab} \left(H_{aa} + H_{bb} \right)$$

C.I.1. Qu'appelle-t-on « orbitale atomique » ?

C.I.2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental.

C.I.3. Qu'appelle-t-on orbitale moléculaire ?

C.I.4. Qu'appelle-t-on « approximation LCAO » (aussi appelée « approximation CLOA ») ?

C.I.5. Qu'appelle-t-on « approximation orbitalaire » ?

C.I.6. On considère un système moléculaire décrit par un hamiltonien moléculaire dont les fonctions et valeurs propres seront notées respectivement φ et ε. Les fonctions propres sont développées sur une base de deux orbitales atomiques χ_a et χ_b, réelles mais *a priori* non normées. De façon générique, on peut écrire :

$$\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

c_a et c_b sont deux coefficients numériques supposés réels.

C.I.6.a. Exprimer ε en fonction de c_a, c_b, S_{ab}, S_{aa}, S_{bb}, H_{aa}, H_{bb} et H_{ab}.

C.I.6.b. En minimisant ε par rapport à c_a d'une part et à c_b d'autre part, montrer que l'on arrive au système d'équations ($r = a,b$) :

$$\sum_{s=a,b} c_s \left[H_{rs} - \varepsilon S_{rs} \right] = 0$$

C.I.6.c. En déduire que les valeurs possibles pour ε sont données par l'équation :

$$\left| H_{ab} - \varepsilon S_{ab} \right| = 0$$

Cette équation fait apparaître le déterminant séculaire associé au système.

C.I.7. On considère ici une interaction entre deux orbitales atomiques dégénérées en négligeant les recouvrements. On a donc :

$$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$$
$$H_{ab} = H_{ba} = \beta$$
$$S_{aa} = S_{bb} = 1$$
$$S_{ab} = S_{ba} = S = 0$$

On admet que α et β sont des grandeurs négatives.

C.I.7.a. Ecrire le déterminant séculaire associé à ces conditions.

C.I.7.b. En déduire les deux valeurs d'énergie possibles. On notera ε^+ la plus basse et ε^- la plus haute.

C.I.7.c. En déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées φ^+ et φ^-.

C.I.7.d. Reporter ces résultats sur un diagramme énergétique.

C.I.8. Reprendre les questions C.I.7.a., C.I.7.b., C.I.7.c. et C.I.7.d. en considérant que :

$$S_{ab} = S_{ba} = S \neq 0$$

C.I.9. On admet que l'énergie électronique totale d'un système est donnée par la somme pondérée par le nombre d'occupation (0, 1 ou 2) des énergies des orbitales moléculaires du système. À l'échelle atomique, on considère la formation des deux molécules diatomiques homonucléaires suivantes H_2 et He_2 modélisée par les équations de réaction :

$$H + H = H_2$$

$$He + He = He_2$$

C.I.9.a. Pour chacun de ces deux cas, à quoi correspondent les orbitales atomiques χ_a et χ_b ?

C.I.9.b. On définit ΔE comme la différence d'énergie entre le produit formé et les réactifs atomiques. Calculer ΔE pour chacune des deux réactions précédentes pour $S = 0$ et pour $S \neq 0$.

C.I.9.c. En déduire que, selon ces deux modèles, H_2 peut être stable mais qu'il est certain que He_2 ne l'est pas. On pourra utiliser l'approximation de Wolfsberg-Helmotz en prenant $K = 2$.

C.I.10. Construction des orbitales moléculaires du radical $HO^{\cdot}$.

Dans toute la suite, l'axe z sera l'axe internucléaire.

C.I.10.a. Quelles sont les orbitales atomiques et les électrons **de valence** des deux fragments O et H à considérer ?

C.I.10.b. Montrer, par des considérations de symétrie, que deux des orbitales atomiques de l'atome d'oxygène n'interagissent pas avec celle(s) de l'atome d'hydrogène.

C.I.10.c. En déduire que, formellement, la détermination des orbitales moléculaires de $HO^{\cdot}$ implique un déterminant séculaire de dimension 3. L'exprimer en fonction des intégrales de résonance et des intégrales de recouvrement. La résolution de l'équation séculaire associée à ce déterminant n'est pas demandée, mais on veillera à parfaitement définir toutes les grandeurs introduites pour l'exprimer.

Dans le cas d'une interaction à 3 orbitales (χ_1,χ_2,χ_3) on peut montrer que les règles suivantes s'appliquent.

En considérant que χ_2 et χ_3 sont sur un même centre atomique, χ_2 étant plus basse en énergie que χ_3, et que χ_1 est seule sur un second centre atomique, on va former trois orbitales moléculaires (φ_1,φ_2,φ_3) :

- φ_1, d'énergie la plus basse (et plus basse que la plus basse des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction liante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;

- φ_3, d'énergie la plus haute (et plus haute que la plus haute des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;

- φ_2, d'énergie intermédiaire présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 et une interaction liante entre χ_1 et χ_3. On admettra pour ce problème qu'elle se positionne entre χ_2 et χ_3.

C.I.10.d. Les énergies des trois orbitales atomiques impliquées ici s'élèvent à - 32,4 eV, - 15.9 eV et - 13.6 eV. Indiquer à quelle orbitale correspond chacune de ces énergies.

C.I.10.e. Donner une représentation schématique des trois orbitales moléculaires associées à ce système.

C.I.10.f. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires associé aux électrons de valence pour le radical $HO^{\cdot}$.

C.I.10.g. Préciser pour chaque orbitale obtenue sa symétrie, σ ou π. Les numéroter par symétrie et par ordre croissant d'énergie.

C.I.10.h. En déduire finalement la configuration électronique du radical $HO^{\cdot}$ dans son état fondamental.

C.II. *Généralités de spectroscopie*

C.II.1. Le terme spectroscopique fondamental du radical $HO^{\cdot}$ est conventionnellement noté « $X^2\Pi$ ». Indiquer la signification des trois éléments intervenant dans cette notation, et préciser leur(s) relation(s) avec la configuration électronique fondamentale déterminée précédemment.

C.II.2. On peut envisager deux configurations électroniques possibles pour le premier état excité du radical $HO^{\cdot}$. Lesquelles ?

C.II.3. Montrer que ces deux possibilités conduisent en particulier à deux termes spectroscopiques distincts mais de même notation formelle que l'on précisera.

Pour tenter d'attribuer à chacun des deux premiers états électroniques excités (notés respectivement A et B) la configuration électronique qui est la sienne, on va s'appuyer sur des approches spectroscopiques.

C.II.4. Dans sa définition la plus générale, qu'appelle-t-on spectroscopie optique ?

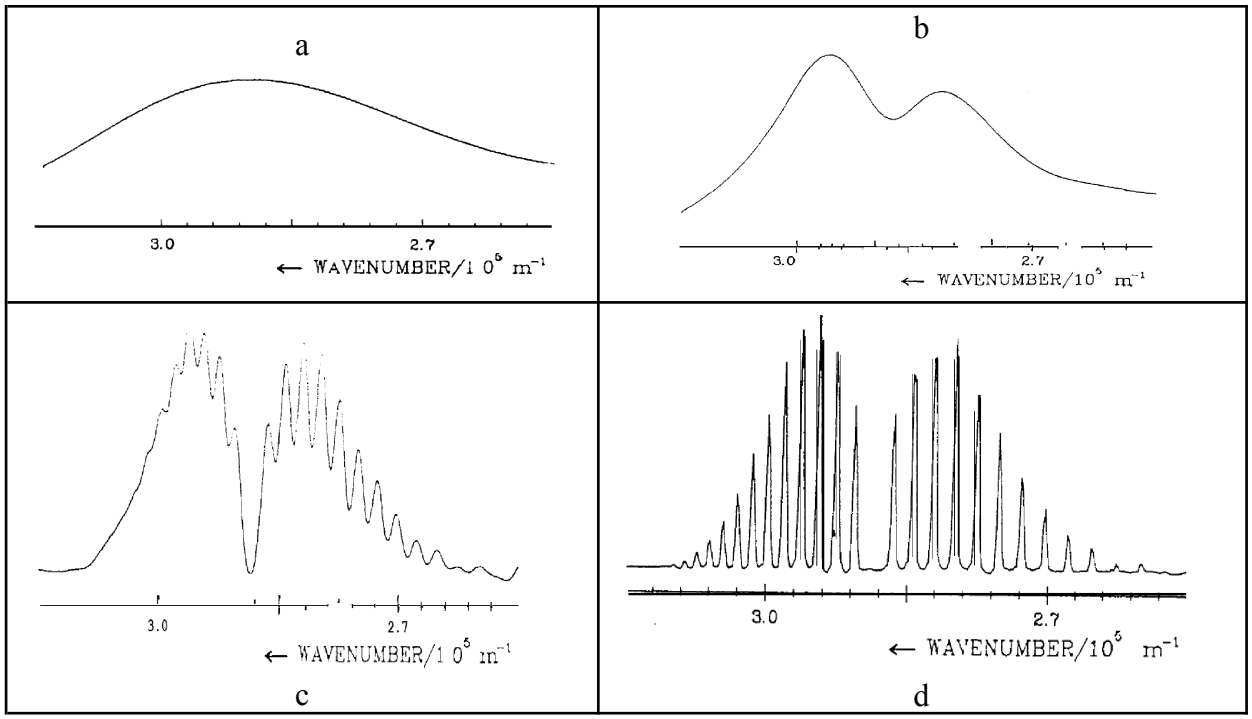
C.II.5. Donner un exemple de spectroscopie « non optique ».

C.II.6. Dans le cadre très général d'un appareil de mesure, définir les notions de « précision », « sensibilité » et « résolution ». Préciser comment ces définitions s'appliquent dans le cas des spectroscopies optiques et de la réalisation de spectres.

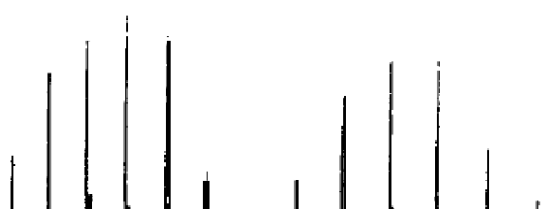
C.II.7. On rappelle que les états spectroscopiques d'un système font en particulier intervenir son état électronique, son état vibrationnel et son état rotationnel. Rappeler les ordres de grandeurs, exprimés en cm^{-1}, observés en général entre deux états électroniques consécutifs, deux états vibrationnels consécutifs et deux états rotationnels consécutifs.

C.II.8. Parmi les transitions observables, quelle est la nature (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle) de celles susceptibles d'être observées dans le domaine visible (pour l'œil humain) du spectre électromagnétique. Sur quelle gamme d'énergies, ou de longueurs d'onde, ce domaine s'étend-il ?

C.II.9. Les spectres suivants représentent le spectre d'absorption infrarouge de HCl en phase gazeuse dans différentes conditions : basse résolution (spectre a) et haute résolution (spectre d). Les spectres b et c correspondent à des résolutions intermédiaires. Le domaine spectral considéré court grossièrement entre les nombres d'onde 2700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}.
Expliquer qualitativement les variations observées.



C.II.10. À résolution encore plus élevée, on observe le spectre suivant dans lequel chaque raie du spectre d précédent est dédoublée.



C.II.10.a. Quel est, grossièrement, le rapport d'intensité entre deux raies dédoublées ?

C.II.10.b. Sachant que ce dédoublement n'est pas dû à des propriétés spectroscopiques particulières, en proposer une explication.

C.III. *Spectroscopie de « rotation pure » et de « rotation/vibration » : molécules diatomiques hétéronucléaires*

L'énergie E d'un système dans un état spectroscopique donné peut se mettre sous la forme d'une somme de trois termes :

$$E = T_e + G_v + F_v(J)$$

Dans cette expression, T_e désigne l'énergie électronique, G_v l'énergie vibrationnelle indexée par le nombre quantique de vibration v et $F_v(J)$ l'énergie rotationnelle indexée par le nombre quantique J pour un niveau v donné.

Lorsque l'on s'intéresse à des transitions entre niveaux, par convention, l'exposant « ' » est affecté au niveau d'énergie supérieur (*E'*) et l'exposant « " » au niveau d'énergie inférieur (*E"*).

C.III.1. Quelle est l'expression la plus générale qui peut alors être écrite pour une énergie de transition $\sigma = E' - E''$?

Pour une molécule diatomique, $F_v(J)$ est donnée, si on néglige en particulier les effets de distorsion centrifuge, par :

$$F_v(J) = B_v\, J(J+1)$$

où B_v est une constante (*a priori* dépendante du niveau électronique et du niveau vibrationnel, noté v, considérés). J est le nombre quantique de rotation, lequel, dans les cas les plus simples, est un entier positif ou nul.

C.III.2. Dans le cas où on s'intéresse à un spectre de « rotation pure » (niveaux électronique et vibrationnel fixés), les transitions entre deux niveaux rotationnels sont régies par la règle de sélection :

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

On appelle « branche R » l'ensemble des raies correspondant à $\Delta J = +1$. On les note : R(J'').
On appelle « branche P » l'ensemble des raies correspondant à $\Delta J = -1$. On les note : P(J'').
On pourra utiliser par la suite R et P positionnés en indice pour indiquer qu'une grandeur se rapporte à une branche R ou à une branche P. Par exemple : $\sigma_R(J'')$ et $\sigma_P(J'')$ désignent respectivement les énergies de R(J'') et de P(J'').

C.III.2.a. Quelles sont alors les expressions possibles de σ dans le cas d'un spectre de rotation pure ?

C.III.2.b. Dans le cas où l'on travaille en émission ($\Delta J = +1$), montrer que l'écart entre deux raies consécutives est une constante. En déduire une façon très simple d'obtenir la constante B_v.

C.III.2.c. On connaît plusieurs raies de rotation pure de l'anion $^{16}OH^-$ en phase gaz dans son état électronique et vibrationnel fondamental. Il s'agit en particulier des raies R(9) et R(10), respectivement à 366,863 et 401,760 cm^{-1}. En déduire la valeur de B_0 pour cet anion.

C.III.2.d. De nombreuses molécules interstellaires ont été détectées par leur spectre de rotation pure. Expliquer pourquoi ces spectres sont essentiellement des spectres d'émission et non des spectres d'absorption.

C.III.3. Dans le cas d'un spectre de « rotation – vibration » (on parle alors de transitions rovibrationnelles), seul l'état électronique est conservé. La règle de sélection sur le nombre quantique *J* devient alors :

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$$

On appelle « branche Q » l'ensemble des raies correspondant à $\Delta J = 0$. On les note Q(*J''*) et on note $\sigma_Q(J'')$ les énergies associées.
C.III.3.a. Donner dans le cas rovibrationnel les expressions de $\sigma_R(J'')$, $\sigma_P(J'')$ et $\sigma_Q(J'')$.

C.III.3.b. Montrer qu'il est possible d'exprimer $\sigma_R(J'')$ et $\sigma_P(J'')$ sous une forme unique, appelée parabole de Fortrat :

$$\sigma = \sigma° + a.m + b.m^2$$

Dans cette expression, $\sigma°$ est une grandeur contenant les variations d'énergie vibrationnelles, *a* et *b* sont deux constantes que l'on exprimera en fonction des constantes de rotation $B'_{v'}$ et $B''_{v''}$. *m* est un entier qui s'exprime très simplement (mais différemment) en fonction de *J''* dans les deux cas : branche P ou branche R.

C.III.3.c. Expliquer alors comment obtenir les constantes rotationnelles $B'_{v'}$ et $B''_{v''}$ à partir des énergies de transition obtenues expérimentalement.

C.III.3.d. En considérant σ comme une fonction continue de *m*, déterminer la valeur de *m*, notée m_H, correspondant au minimum de la parabole de Fortrat. On l'exprimera en fonction de $B'_{v'}$ et $B''_{v''}$.

C.III.4. Une autre façon d'obtenir $B'_{v'}$ et $B''_{v''}$ consiste à étudier les deux quantités :

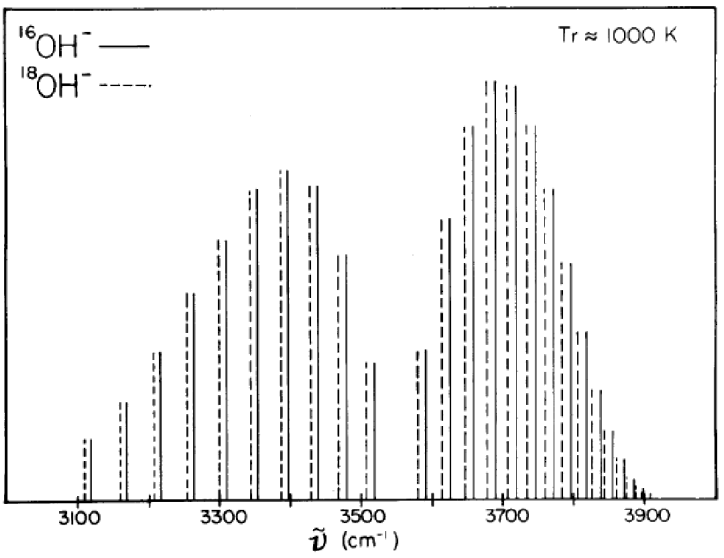
$$\Delta_2\sigma'(J'') = \sigma_R(J'') - \sigma_P(J'')$$

$$\Delta_2\sigma''(J'') = \sigma_R(J'' - 1) - \sigma_P(J'' + 1)$$

C.III.4.a. Exprimer ces deux grandeurs en fonction de *J''*, $B'_{v'}$ et $B''_{v''}$.

C.III.4.b. Le spectre suivant représente le spectre de rotation-vibration de l'anion OH^- en phase gaz. On a ici $v'' = 0$ et $v' = 1$.
Les transitions observées correspondent aux raies et énergies reportées dans le tableau suivant pour l'isotopomère $^{16}OH^-$. Les valeurs énergétiques sont en cm^{-1}.

Déduire de $\Delta_2\sigma'(J'')$ et $\Delta_2\sigma''(J'')$ les valeurs de B_0 et B_1 pour l'espèce $^{16}OH^-$.



C.III.4.c. À l'aide de la parabole de Fortrat (question C.III.3.b), déterminer $\sigma°$ à l'aide d'une transition de votre choix pour cette espèce, c'est-à-dire ici le nombre d'onde de vibration associé à $^{16}OH^-$.

Branche R		Branche P	
J''	$\sigma_R(J'')$	J''	$\sigma_P(J'')$
0	3591,5254	1	3518,14
1	3625,8537	2	3479,1
2	3658,5497	3	3438,7
3	3689,5991	4	3396,9
4	3718,8459	5	3353,8
5	3746,3670	6	3309,3
6	3772,0799	7	3263,6
7	3795,9356	8	3216,7
8	3817,9115	9	3168,7
10	3856,0368		
11	3872,1102		
13	3898,1317		
14	3908,0114		

C.III.4.d. On utilisant les valeurs numériques de B_0 et B_1 obtenues précédemment, calculer la valeur m_H correspondant au minimum de la parabole de Fortrat. En déduire que les données disponibles dans le tableau précédent sont insuffisantes pour mettre en évidence ce minimum.

C.IV. *Applications et conclusions*

Il est possible, pour un état électronique donné, de relier les constantes rotationnelles B_v à la longueur de liaison r_v dans une molécule diatomique selon la relation :

$$B_v = \frac{h^2}{8\pi^2 I_v}$$

I_v est le moment d'inertie de la molécule diatomique et s'exprime en fonction de la masse réduite de la molécule diatomique selon :

$$I_v = \mu . r_v^2$$

La masse réduite μ s'exprime en fonction des masses M_A et M_B des deux atomes de la molécule diatomique selon :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

Par ailleurs, toujours pour un état électronique donné, il est possible de relier, dans l'approximation harmonique, la quantité énergétique (nombres d'onde) :

$$\sigma° = G_1 - G_0$$

à la constante de force k associée à la liaison entre les deux atomes :

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

La fréquence *v* est ici associée à l'énergie σ°.

C.IV.1. À l'aide des résultats précédents, déterminer pour $^{16}OH^-$ les grandeurs r_0 et k.

C.IV.2. À l'aide d'approches spectroscopiques et en appliquant les méthodes utilisées précédemment, il est possible d'obtenir un certain nombre de renseignements sur le radical $^{16}OH^{\cdot}$ dans ses différents états électroniques. On trouve en particulier :

- état électronique fondamental (X) : $B_0 = 18{,}548$ cm^{-1} ; $\sigma° = 3738$ cm^{-1}
- premier état électronique excité (A) : $B_0 = 8{,}347$ cm^{-1} ; $\sigma° = 3179$ cm^{-1}
- second état électronique excité (B) : $B_0 = 5{,}086$ cm^{-1} ; $\sigma° = 660$ cm^{-1}

Pour chacun de ces trois états, déterminer r_0 et k.

C.IV.3. Analyser les valeurs de r_0 et k obtenues pour $^{16}OH^-$ et pour les trois états électroniques du radical $^{16}OH^{\cdot}$.

C.IV.4. Interpréter les variations observées en fonction du diagramme d'orbitales moléculaires construit dans la partie C.I. En déduire à quelle configuration électronique est rattaché chacun des états électroniques excités A et B du radical $^{16}OH^{\cdot}$.

C.IV.5. À quelles valeurs de B_0 et $\sigma°$ peut-on s'attendre dans le cas des deux isotopomères radicalaires $^{18}OH^{\cdot}$ et $^{16}OD^{\cdot}$ (états électroniques fondamentaux) ? Justifier et commenter votre réponse.

Données et notations susceptibles d'être utilisées dans la Partie C :

Constante de Planck : $h = 6{,}626176 \times 10^{-34}$ J.s

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}022045 \times 10^{23}$ mol^{-1}

Célérité de la lumière : $c = 2{,}99792458 \times 10^{8}$ m.s^{-1}

Charge de l'électron : $e = -1{,}6022189 \times 10^{-19}$ C

Masses atomiques :

Hydrogène (^{1}H) :	1,007825 uma
Deutérium (D) :	2,014108 uma
Oxygène (^{16}O) :	15,994914 uma
Oxygène (^{18}O) :	17,999160 uma

FIN DE L'ÉNONCÉ