



Université Picardie Jules Verne - Amiens

Licence, L2

Examen de l'UE « Méthodes spectroscopiques »

Juin 2022

Sans document – calculatrice autorisée

Tableau périodique en annexe indiquant les masses atomiques (en  $\text{g.mol}^{-1}$ )

Données :

$$N_A = 6.023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$$

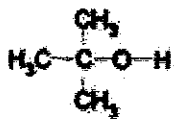
$$k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$c = 2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

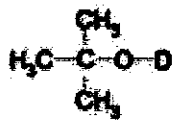
$$1 \text{ eV} = 1.6.10^{-19} \text{ J}$$

## Partie 1 : Spectroscopie Infrarouge

1) On examine les deux molécules suivantes dans l'approximation de l'oscillateur harmonique.



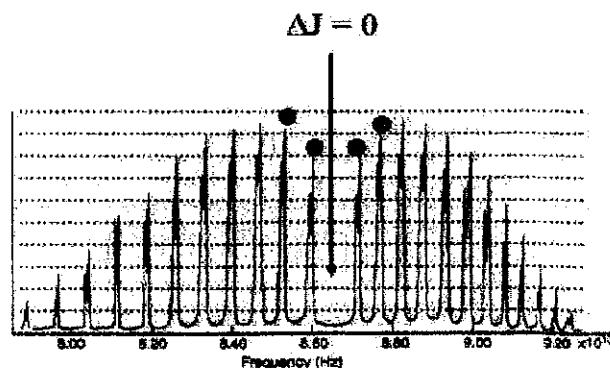
tertiobutanol



tertiobutanol deutérié

On considère que la constante de raideur d'O-H et O-D sont identiques. On cherche à déterminer le nombre d'ondes correspondant à la bande de vibration d'élongation O-D. On indique que l'énergie nécessaire pour faire vibrer la liaison O-H est de 0,477 eV. On indique les grandeurs suivantes : masses atomiques : 16  $\text{g.mol}^{-1}$  pour O ; 1  $\text{g.mol}^{-1}$  pour H et 2  $\text{g.mol}^{-1}$  pour D. Estimer la valeur du nombre d'ondes correspondant à la bande de vibration d'élongation O-D.

2) Le spectre indiqué ci-dessous correspond à une représentation du spectre infrarouge de la molécule HCl.



**2a)** Pensez-vous que ce spectre est représenté en solution ou en phase gazeuse ? Justifier.

**2b)** Après avoir recopié l'allure générale de ce spectre sur votre copie, indiquez la nature des branches observées (en donnant leur dénomination respective) et la loi générale de variation de nombre quantique qui intervient dans chaque cas (c'est-à-dire pour chaque branche).

**3)** On trouve dans le « Handbook of Chemistry and Physics » les données structurales suivantes concernant la molécule diatomique CO : distance interatomique :  $r = 0,1178$  nm ; constante de force :  $k = 1902$  N.m<sup>-1</sup> ; masses atomiques : 12 g.mol<sup>-1</sup> pour le carbone (C) et 16 g.mol<sup>-1</sup> pour l'Oxygène (O). En appliquant le modèle de l'oscillateur harmonique on peut prévoir la valeur du nombre d'onde caractérisant cette molécule. Indiquer la valeur de cette grandeur, qui est en lien avec le mouvement de vibration de la molécule.

**4)** Indiquer si le mode de vibration d'élongation symétrique de la molécule CO<sub>2</sub> est actif ou inactif en Infrarouge. Justifier.

**5)** On s'attache à comparer les nombres d'onde et constantes de force de différentes liaisons entre les atomes de Carbone (C) et d'Azote (N). On indique les grandeurs suivantes : masses atomiques : 12 g.mol<sup>-1</sup> pour C et 14 g.mol<sup>-1</sup> pour N.

**5a)** Un raisonnement logique sera appliqué afin de faire l'attribution des trois valeurs de nombre d'onde suivantes : 1650 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup>, 2200 cm<sup>-1</sup> aux trois liaisons considérées : C≡N, C=N, C-N.

**5b)** A partir des résultats précédents, estimer la constante de force des trois liaisons considérées : C≡N, C=N, C-N.

**6)** Donner le nombre de modes normaux de vibrations de la molécule d'eau, H<sub>2</sub>O.

## Partie 2 : Absorption atomique / émission de flamme

**1a)** On donne la valeur de  $g$  pour le Césium :  $g = 2$ , pour lequel on considère la transition entre l'état fondamental et un état excité dont la longueur d'onde est égale à 852,1 nm. Estimer l'énergie de la transition électronique considérée.

**1b)** En se plaçant à la température de 2000K, calculer le rapport entre la population à l'état excité et celle à l'état fondamental ( $N_e/N_0$ ) caractérisant la transition mentionnée ci-dessus pour cet élément.

**2)** On indique dans une table que le niveau de résonance de l'atome de Sodium est situé à 16 960 cm<sup>-1</sup> du niveau fondamental. A partir de cette valeur, estimer la longueur d'onde correspondante (en nm) de la transition qui est associée au passage du niveau fondamental à ce niveau de résonance.

**3)** Un échantillon de 5,00 mL de sang est traité par de l'acide trichloroacétique pour précipiter les protéines. Après centrifugation, la solution résultante est amenée à pH =

3 et extraite par deux portions de 5 mL d'isobutylméthylcétone contenant de l'APDC qui complexe le Plomb. L'extrait est aspiré directement dans une flamme air/acétylène et présente une absorbance de 0,502 lorsqu'elle est mesurée pour une longueur d'onde égale à 283,3 nm. Des quantités de 5 mL de solutions étalons contenant 0,400 et 0,600 ppm de Plomb sont traitées de la même manière et donnent des absorbances de 0,396 et 0,599, respectivement. Calculer la teneur en Plomb (en ppm) dans l'échantillon.

4) En absorption atomique, indiquer si vous prévoyez que l'absorbance du fer augmente ou bien si on peut s'attendre plutôt à ce qu'elle diminue lorsque la solution comporte des quantités croissantes d'ions sulfate.

### Partie 3 : Fluorescence X

1) On souhaite déterminer le pourcentage d'absorption de l'intensité de la transition  $K_{\alpha}$  du titane, caractérisée par :  $\mu_M = 264 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce calcul concerne l'emploi d'un film d'aluminium ménager, dont on fournit les grandeurs suivantes :  $\rho = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et 12 mm d'épaisseur. Estimer ce pourcentage.

2) Le coefficient d'absorption linéique du Plomb est de  $0,79 \text{ cm}^{-1}$  pour des photons de 1 MeV. On définit la couche de demi-atténuation comme étant l'épaisseur de matière qui réduit de moitié l'intensité du faisceau de rayonnement. Calculer cette grandeur.

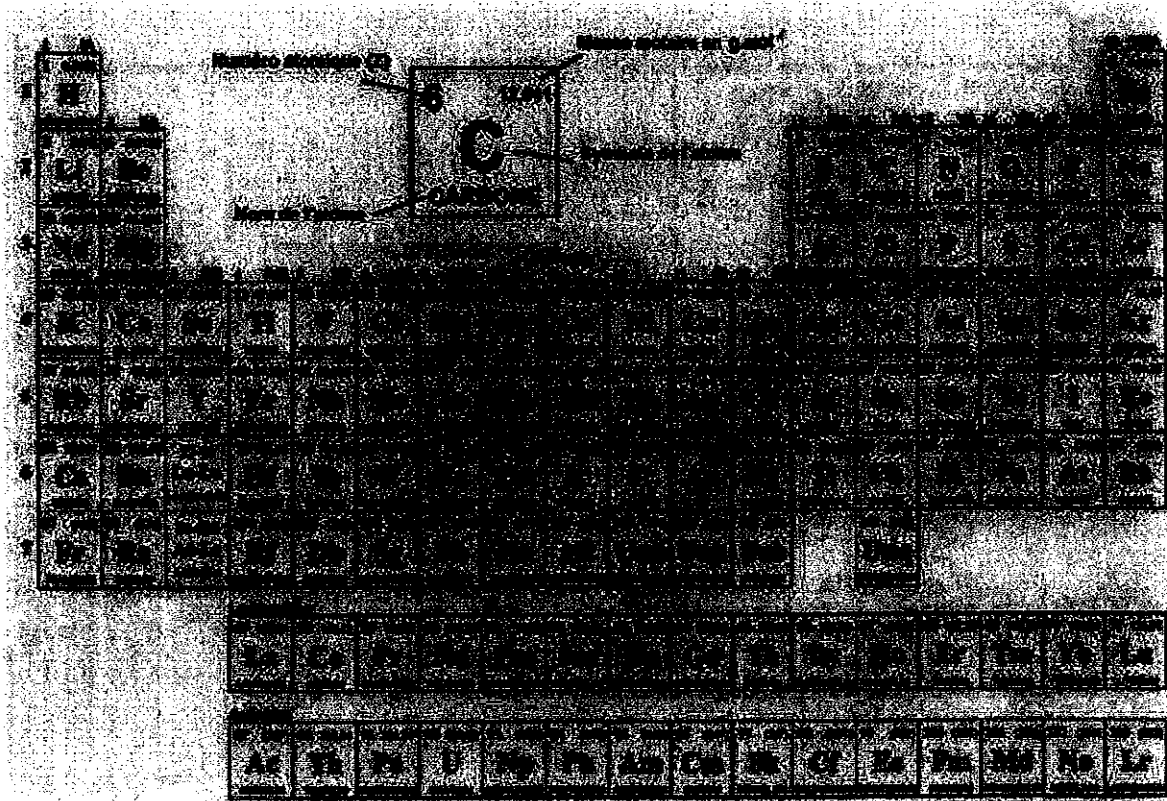
### Partie 4 : Absorption UV-Visible

1) Indiquer si une augmentation de la conjugaison sur un chromophore va entraîner un effet hypsochrome, hyperchrome, hypochrome, ou bathochrome.

2) On considère la transition  $n-\pi^*$  d'un chromophore, placé en solution. Que se passera-t-il au niveau de l'allure du spectre si on change de solvant, en augmentant sa polarité ? Donner le nom du phénomène, en l'explicitant brièvement.

3) On souhaite estimer la valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{max}}$  d'un composé dont la masse moléculaire est de 100 g/mol et l'absorption mesurée,  $A$ , est égale à 1,2 et pour lequel la concentration est égale à : 1,9 mg par 25 ml de solution. On a utilisé pour cela la méthode d'absorption UV-Visible, en faisant appel à une cuve caractérisée par une longueur,  $l$ , égale à 1 cm. Calculer le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{max}}$  de ce composé.

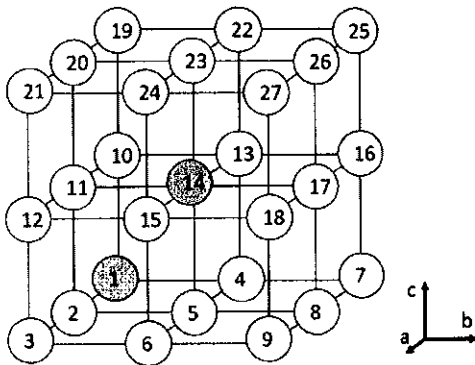
# ANNEXE



## 1) Opérations de symétrie dans un cube

La figure ci-dessous représente 27 positions dans une maille cubique et décrit les positions de 10 éléments de symétrie (A à J explicités ci-après).

On vous demande de déterminer comment se transforme la position « 5 » par chacune des 10 opérations de symétrie listées. Présentez vos résultats sous forme d'un tableau synthétique clair et justifiez éventuellement.



- A : Axe  $2_1$  parallèle à b, passant par « 17 »
- B : Miroir  $\sigma$  perpendiculaire à c à  $z = \frac{1}{4}$
- C : Axe hélicoïdal  $4_2$  parallèle à c, passant par « 23 »
- D : Centre d'inversion  $i$  au centre du cube
- E : Miroir  $\sigma$  perpendiculaire à c à  $z = \frac{1}{2}$
- F : Miroir  $\sigma$  perpendiculaire à b à  $y = \frac{1}{2}$
- G : Axe 3 selon [111]
- H : Axe  $2_1$  parallèle à a, passant par « 10 »
- I : Axe  $2_1$  parallèle à a, passant par « 13 »
- J : Miroir  $\sigma$  perpendiculaire à a à  $x = 0$

## 2) Structures cristallines des formes cubique et hexagonale de ZnS

Le sulfure de zinc ZnS cristallise en plusieurs polytypes, les deux principaux étant la Sphalérite, forme cubique (Blende), et la Wurtzite, forme hexagonale.

### 2A) Etude de la forme cubique de ZnS, la Sphalérite

La sphalérite cristallise dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (n°216). Le paramètre de maille vaut 5,401 Å. Les ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  sont respectivement en position  $4a$  et  $4c$  de ce groupe d'espace.

2A1) Préciser le système cristallin et le mode de réseau.

2A2) Lister les coordonnées réduites de tous les ions dans la maille.

2A3) Dessiner la structure en perspective puis représenter la maille en projection perpendiculaire à la direction [001], sans omettre d'indiquer les axes cristallographiques et toute information nécessaire à la compréhension de la structure.

2A4) Quel type d'empilement forment les ions soufre  $S^{2-}$  ?

2A5) Quels types d'interstices occupent les ions  $Zn^{2+}$  dans cet empilement ? Donner le taux d'occupation  $\tau$  des sites occupés par  $Zn^{2+}$ .

2A6) Les distances S-Zn les plus courtes sont toutes équivalentes. Calculer cette distance.

2A7) Calculer la masse volumique de ZnS Sphalérite

## 2B) Etude de la forme hexagonale de ZnS, la *Wurtzite*

La Wurtzite cristallise dans le groupe d'espace  $P 6_3 m c$  ( $n^\circ 186$ ). Les paramètres de maille valent  $a = 3,836 \text{ \AA}$  et  $c = 6,277 \text{ \AA}$ . Les coordonnées réduites des ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  sont données ci-dessous :

$$\begin{array}{ll} S(1) & (2/3, 1/3, 0) \\ Zn(1) & (2/3, 1/3, 3/8) \end{array} ; \begin{array}{ll} S(2) & (1/3, 2/3, 1/2) \\ Zn(2) & (1/3, 2/3, 7/8) \end{array}$$

2B1) Préciser le système cristallin, le mode de réseau.

2B2) Indiquer les positions de Wyckoff des ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$ . Quelle est leur multiplicité ?

2B3) Dessiner la structure en perspective puis représenter la maille en projection selon la direction  $[001]$ , sans omettre d'indiquer les axes cristallographiques et toute information nécessaire à la compréhension de la structure.

2B4) Quel type d'empilement forment les ions soufre  $S^{2-}$  ?

2B5) Quels types d'interstices occupent les ions  $Zn^{2+}$  dans cet empilement ? Donner le taux d'occupation  $\tau$  des sites occupés par  $Zn^{2+}$ .

2B6) Calculer la masse volumique de ZnS Wurtzite. La comparer à celle trouvée en 3A7.

Données : masses atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Zn : 65,39 ; S : 32,07 ;  $N_A$  :  $6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

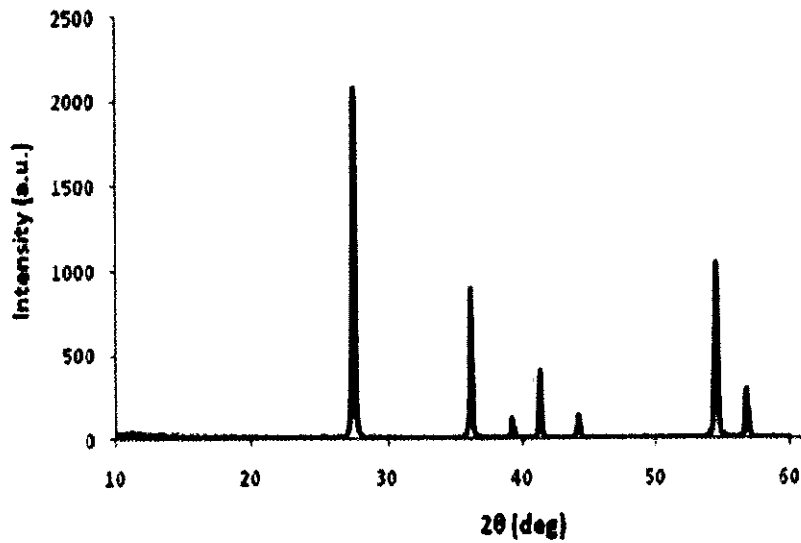
## Exercice 3 : Questions de cours

3A) Quel est le volume d'un parallélépipède porté par trois vecteurs  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  faisant entre eux des angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ? Quel est le volume d'une maille monoclinique ?

3B) Donner la formule de la masse volumique d'un composé cristallisé en utilisant, pour chaque grandeur impliquée, les unités appropriées pour qu'elle soit exprimée en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Calculer par exemple la masse volumique de l'Or sachant que ce métal cristallise selon une maille cubique faces centrées de paramètre de maille  $a = 4,07 \text{ \AA}$  et a pour masse molaire  $M_{Au} = 197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

3C) Combien existe-t-il d'interstices tétraédriques disponibles dans la maille hexagonale générée par un empilement hexagonal compact d'atomes ? Dessiner cette structure, localiser les interstices Td et donner leurs coordonnées fractionnaires dans la maille.

3D) Un diffractogramme de rayons X tel que celui représenté ci-dessous peut être aisément obtenu en laboratoire. Quelles informations structurales distinctes peut-on extraire, des valeurs de  $2\theta$  d'une part et des valeurs d'intensités d'autre part, lues sur ce diagramme ? Justifier en explicitant la Loi de Bragg, en rappelant la définition d'une distance interréticulaire et en rappelant l'expression du facteur de structure  $F_{hkl}$

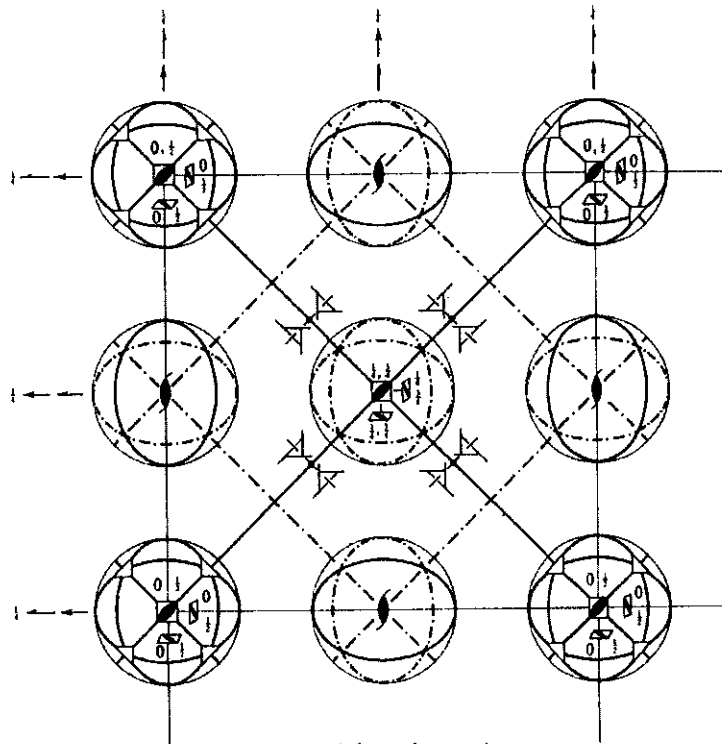


$F\bar{4}3m$ 

No. 216

 $T_d^2$  $F\bar{4}3m$  $\bar{4}3m$ 

Cubic

Patterson symmetry  $Fm\bar{3}m$ 

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

		(0,0,0)+	(0, 1/2, 1/2)+	(1/2, 0, 1/2)+	(1/2, 1/2, 0)+
96	<i>i</i> 1	(1) $x, y, z$ (5) $z, x, y$ (9) $y, z, x$ (13) $y, x, z$ (17) $x, z, y$ (21) $z, y, x$	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$ (6) $z, \bar{x}, \bar{y}$ (10) $\bar{y}, z, \bar{x}$ (14) $\bar{y}, \bar{x}, z$ (18) $\bar{x}, z, \bar{y}$ (22) $z, \bar{y}, \bar{x}$	(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$ (7) $\bar{z}, \bar{x}, y$ (11) $y, \bar{z}, \bar{x}$ (15) $y, \bar{x}, \bar{z}$ (19) $\bar{x}, \bar{z}, y$ (23) $\bar{z}, y, \bar{x}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$ (8) $\bar{z}, x, \bar{y}$ (12) $\bar{y}, \bar{z}, x$ (16) $\bar{y}, x, \bar{z}$ (20) $x, \bar{z}, \bar{y}$ (24) $\bar{z}, \bar{y}, x$

 $h, k, l$  permutable

General:

 $hkl: h+k, h+l, k+l=2n$  $OkI: k, l=2n$  $hhl: h+l=2n$  $h00: h=2n$ 

Special: no extra conditions

48	<i>h</i> $\bar{4}3m$	$x, x, z$ $\bar{z}, \bar{x}, x$	$\bar{x}, \bar{x}, z$ $\bar{z}, x, \bar{x}$	$\bar{x}, x, \bar{z}$ $x, z, x$	$x, \bar{x}, \bar{z}$ $\bar{x}, z, \bar{x}$	$z, x, x$ $x, \bar{z}, \bar{x}$	$z, \bar{x}, \bar{x}$ $\bar{x}, \bar{z}, x$
24	<i>g</i> $2. mm$	$x, 1/2, 1/2$	$\bar{x}, 1/2, 1/2$	$1/2, x, 1/2$	$1/2, \bar{x}, 1/2$	$1/2, 1/2, x$	$1/2, 1/2, \bar{x}$
24	<i>f</i> $2. mm$	$x, 0, 0$	$\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$	$0, \bar{x}, 0$	$0, 0, x$	$0, 0, \bar{x}$
16	<i>e</i> $\bar{3}m$	$x, x, x$	$\bar{x}, \bar{x}, x$	$\bar{x}, x, \bar{x}$	$x, \bar{x}, \bar{x}$		
4	<i>d</i> $\bar{4}3m$	$1/2, 1/2, 1/2$					
4	<i>c</i> $\bar{4}3m$	$1/2, 1/2, 1/2$					
4	<i>b</i> $\bar{4}3m$	$1/2, 1/2, 1/2$					
4	<i>a</i> $\bar{4}3m$	$0, 0, 0$					



$P 6_3 m c$

$C_{6v}^4$

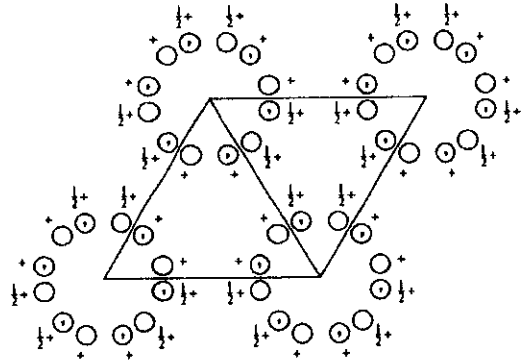
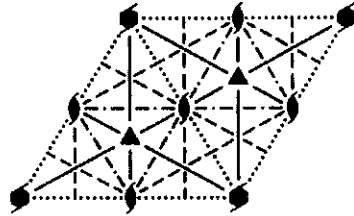
$6 m m$

Hexagonal

No. 186

$P 6_3 m c$

Patterson symmetry  $P 6/m m m$



Origin on  $3 m l$  on  $6_3 m c$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1; x \leq (1+y)/2; y \leq x/2$

Vertices  $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0$   
 $0,0,1 \quad \frac{1}{2},0,1 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},1$

Symmetry operations

- |                                |                                  |                                  |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| (1) $1$                        | (2) $3^+ 0,0,z$                  | (3) $3^- 0,0,z$                  |
| (4) $2(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ | (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ | (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2}) 0,0,z$ |
| (7) $m x,\bar{x},z$            | (8) $m x,2x,z$                   | (9) $m 2x,x,z$                   |
| (10) $c x,x,z$                 | (11) $c x,0,z$                   | (12) $c 0,y,z$                   |

### Positions

Multiplicity.  
Wyckoff letter.  
Site symmetry

Coordinates

- |    |     |   |                                     |                                  |  |
|----|-----|---|-------------------------------------|----------------------------------|--|
| 12 | $d$ | 1 | (1) $x,y,z$                         | (2) $\bar{y},x-y,z$              | (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$              |
|    |     |   | (4) $\bar{x},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ | (5) $y,\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$  | (6) $x-y,x,z+\frac{1}{2}$              |
|    |     |   | (7) $\bar{y},\bar{x},z$             | (8) $\bar{x}+y,y,z$              | (9) $x,x-y,z$                          |
|    |     |   | (10) $y,x,z+\frac{1}{2}$            | (11) $x-y,\bar{y},z+\frac{1}{2}$ | (12) $\bar{x},\bar{x}+y,z+\frac{1}{2}$ |

6  $c$   $.m.$   $x,\bar{x},z$   $x,2x,z$   $2\bar{x},\bar{x},z$   $\bar{x},x,z+\frac{1}{2}$   $\bar{x},2\bar{x},z+\frac{1}{2}$   $2x,x,z+\frac{1}{2}$

2  $b$   $3m.$   $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$   $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$

2  $a$   $3m.$   $0,0,z$   $0,0,z+\frac{1}{2}$

Calculatrice autorisée. Tout objet connecté interdit.

*Exercice 1*

Soit dans l'espace muni d'un repère orthonormé direct les points A (1, 0, 1),  
B (-1, 0, 0) et C (-1, 4, 1)

- 1) a) Calculer  $\|\overrightarrow{AB}\|$  et  $\|\overrightarrow{AC}\|$   
b) Calculer le produit scalaire  $\overrightarrow{AB} \cdot \overrightarrow{AC}$  puis en déduire  $\cos(\widehat{BAC})$
- 2) Calculer le produit vectoriel  $\overrightarrow{AB} \wedge \overrightarrow{AC}$  puis en déduire l'aire du triangle ABC

*Exercice 2*

Soit la fonction de deux variables :  $p(x, y) = \frac{y}{x+y}$

- 1) Calculer les expressions des dérivées partielles  $\frac{\partial p}{\partial x}$  et  $\frac{\partial p}{\partial y}$ .
- 2) Un mélange gazeux est constitué de  $x$  cm<sup>3</sup> de diazote et de  $y$  cm<sup>3</sup> de dioxygène.  
On ne connaît pas exactement la quantité de chaque gaz mais on a les estimations suivantes :  
 $x = 300 \pm 30$  cm<sup>3</sup> et  $y = 100 \pm 5$  cm<sup>3</sup>  
Estimer la proportion  $p$  de dioxygène dans ce mélange avec, en utilisant les dérivées partielles, une estimation de l'erreur absolue  $\Delta p$

*Exercice 3*

Dans le plan muni d'un repère orthonormé, soit les points A(0, 0), B(0, 6) et C(6, 0).

- 1) Soit le domaine défini par  $\Delta = \{ (x, y) \in \mathbb{R}^2 / 0 \leq x \leq 6, 0 \leq y \leq -x+6 \}$ 
  - a) Dessiner ce domaine  $\Delta$ . Quel est le lien avec les points A, B et C ?
  - b) Que vaut  $S = \iint_{\Delta} dx dy$  ?
- 2) Calculer les deux intégrales doubles suivantes  $U = \iint_{\Delta} x dx dy$  et  $V = \iint_{\Delta} y dx dy$
- 3) Le centre de gravité G du domaine  $\Delta$  est le point G de coordonnées (U/S, V/S).  
Vérifier sur cet exemple que les coordonnées de G pouvaient aussi être obtenues en faisant la moyenne des coordonnées des trois points A, B et C.

*Exercice 4* Le plan est muni d'un repère orthonormé direct d'origine O

Pour tout point du plan on note  $(r, \theta)$  des coordonnées polaires de ce point.

- 1) Dessiner l'ensemble D des points tels que  $0 \leq r \leq 2$  et  $\frac{\pi}{4} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$
- 2) Calculer l'intégrale  $I = \iint_D (x^2 + y^2) dx dy$

**Questions de Cours (6 pts)**

- 1.) Donner la relation liant le champ  $\vec{E}$  et le potentiel  $V$  en électrostatique.
- 2.) Énoncer le théorème de Gauss en électrostatique.
- 3.) Définir le moment dipolaire.

**Exercice 1 (4 pts)**

La molécule d'eau H-O-H est une molécule "coudée", telle que les deux liaisons O-H font entre elles un angle  $\theta = 104,30^\circ$ , tandis que chaque liaison O-H a pour longueur  $\ell = 97 \text{ pm}$ . L'atome d'oxygène présente un excès de charge négative égal à  $2\alpha e$  et chaque atome d'hydrogène un excès de charge positive égal à  $-\alpha e$ , assurant la neutralité globale de la molécule (on rappelle la charge de l'électron  $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ).

1. Calculer le moment dipolaire permanent  $\pi$  de la distribution de charges constituée par la molécule d'eau. Indiquer sa direction et son sens.

A.N. : Le moment dipolaire de la molécule d'eau est égal à  $1,855 \text{ D}$  (on rappelle que  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ , avec  $D$  pour Debye, unité adaptée aux ordres de grandeur des moments dipolaires de molécules).

2. Quelle est la valeur de la fraction de charge élémentaire  $\alpha$  ?

**Exercice 2 (10 pts)**

Soit un repère cartésien  $(O, x, y)$  de vecteurs de base  $\vec{u}_x$  et  $\vec{u}_y$  (figure ci-contre).

On place une charge  $+q$  ( $q > 0$ ) à l'endroit A  $(x_A, 0)$ . On observe alors un champ  $E_A$  au point M situé sur la droite  $(Oy)$  dont l'intensité est  $10 \text{ V/m}$ .

1) Sachant que le vecteur champ  $E_A$  forme un angle  $\alpha = 45^\circ$  avec l'axe  $(Ox)$ , déterminer les composantes  $(E_{Ax}$  et  $E_{Ay})$  de  $E_A$ .

2) Calculer la charge  $+q$  pour  $OA = 1 \text{ m}$  (soit  $x_A = -1 \text{ m}$ ).

3) On place maintenant une deuxième charge  $-q$  à l'endroit B  $(x_B, 0)$ , soit  $x_B = +1 \text{ m}$ . Calculer les composantes du champ correspondant  $E_B$ , puis la valeur du champ total  $E = E_A + E_B$ . Répondre aux mêmes questions dans le cas où la charge en B est de valeur  $+q$ .

