

TD9 : Spectre d'absorption de HCl gazeux

Une expérience d'absorption consiste à envoyer une onde électromagnétique sur le gaz placé dans un récipient et à mesurer la fraction de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. On relève ensuite les fréquences pour lesquelles la courbe présente des minima de transmission, c'est-à-dire des maxima d'absorption. Ces fréquences correspondent à des transitions de la molécule entre deux états d'énergie différents. L'absorption est souvent due à l'existence d'un moment dipolaire électrique, dans la molécule, qui se trouve soumis à un champ électrique oscillant. On s'intéresse ici aux transitions entre niveaux rotationnels et vibrationnels afin de déterminer la longueur et la raideur de la liaison H-Cl. Les traitements théoriques montrent que toutes les transitions entre les niveaux ne sont pas autorisées. Par exemple, dans le modèle de l'oscillateur harmonique, la transition d'un état n vers un état n' ne peut avoir lieu que si $n' = n \pm 1$. De même, la transition d'un état de rotation J vers un état J' ne peut avoir lieu que si $J' = J \pm 1$.

9.1 Ordres de grandeurs

1. **Modèle du rotateur rigide** : On suppose que la longueur de la liaison est constante (la molécule ne vibre pas) et égale à r_0 . Écrire le hamiltonien de rotation. Déterminer ses valeurs propres. On note J le nombre quantique.

Solution

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\Omega^2 = \frac{L^2}{2I}; \text{ soit, en terme d'opérateurs : } h_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

I est le moment d'inertie de la molécule autour de son centre de gravité. On pourra vérifier facilement qu'il est égal à μr_0^2 où μ est la masse réduite des deux atomes et r_0 la longueur de la liaison. Les fonctions propres du hamiltonien sont celles de L^2 , et les énergies propres sont donc :

$\epsilon_J = BJ(J+1)$ où $B = \hbar^2/2I$ est appelée constante rotationnelle et le nombre quantique J est un entier positif ou nul.

2. **Modèle de l'oscillateur harmonique** : rappeler les valeurs propres de l'énergie de vibration.

Solution

$\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ où n est un entier positif ou nul et ω la pulsation de vibration.

3. Calculer les ordres de grandeur des écarts d'énergie de rotation et de vibration. On les exprimera sous forme de nombre d'onde $\bar{\nu} = 1/\lambda$, en cm^{-1} .

Solution

La longueur de la liaison étant de l'ordre de 0,1 nm, avec une masse réduite pratiquement égale à celle du proton (hydrogène) on trouve que B est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-22}$ Joule soit 21 K en divisant par la constante de Boltzmann, ou 15 cm^{-1} en exprimant l'inverse de la longueur d'onde d'un photon ayant la même énergie : $B = h\nu = hc\bar{\nu}$. L'écart entre les niveaux d'énergie J et $J + 1$ est égal à $\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = 2B(J + 1)$ et est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} . Concernant les énergies de vibration, les niveaux sont équidistants et l'écart est égal à $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = h\nu$. La fréquence est de l'ordre de $10^{13} - 10^{14}$ Hz, soit un écart de l'ordre de 1000 K ou 1000 cm^{-1} .

9.2 Mesure de la longueur de la liaison H-Cl

On enregistre le spectre d'absorption suivant dans le domaine $[50, 400] \text{ cm}^{-1}$. Les raies d'absorption correspondent aux nombres d'onde suivants (fig 9.13) $\bar{\nu}$: 62,50 ; 83,32 ; 104,13 ; 124,73 ; 145,37 ; 165,89 ; 186,23 ; 206,6 ; 226,86 cm^{-1} .

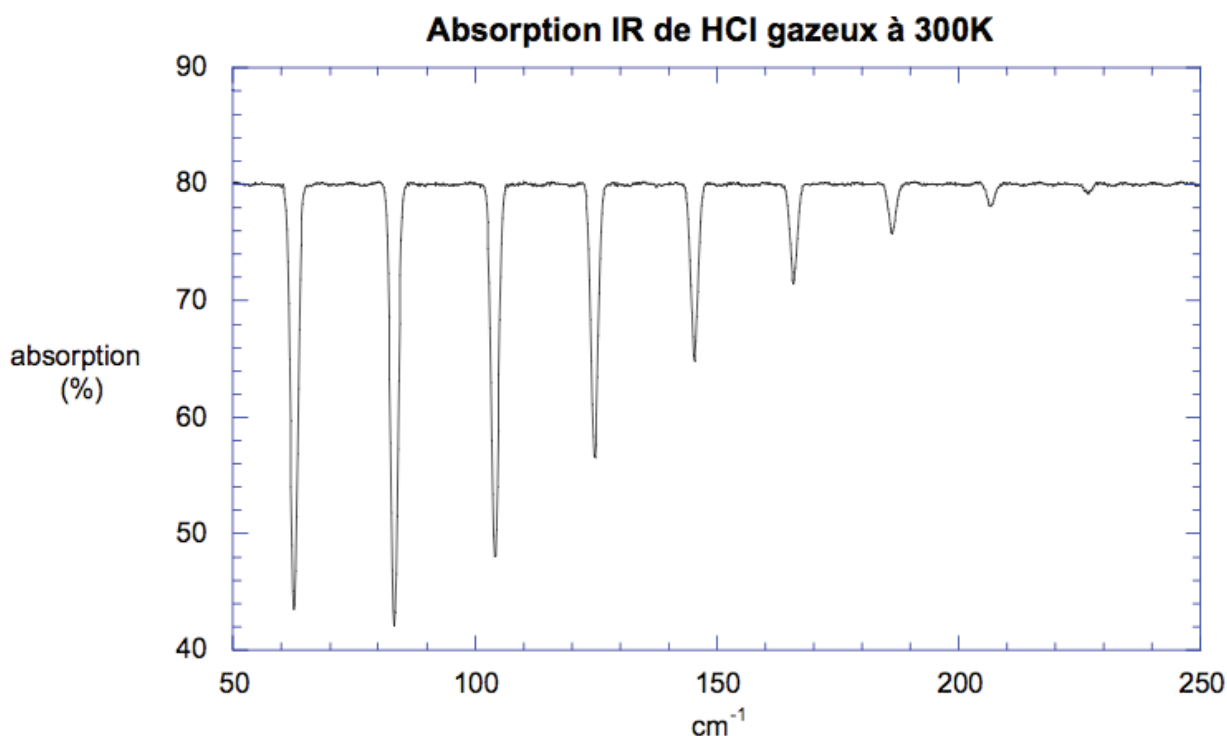


FIGURE 9.13 – Spectre d'absorption infra-rouge du H-Cl gazeux en fonction du nombre d'onde de la radiation incidente.

1. Calculer les valeurs de $\Delta\bar{\nu}$ (différence entre deux raies consécutives).

Solution

Les raies d'absorption correspondent aux nombres d'onde suivants $\bar{\nu}$: 62,50 ; 83,32 ; 104,13 ; 124,73 ; 145,37 ; 165,89 ; 186,23 ; 206,6 ; 226,86 cm^{-1} .

Vu l'ordre de grandeur il s'agit là des transitions entre niveaux rotationnels. Le tableau suivant donne les valeurs de $\Delta\bar{\nu}$ qui est pratiquement constant.

Transition induite $J \rightarrow J+1$	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})
$2 \rightarrow 3$	62,50	-
$3 \rightarrow 4$	83,32	20,82
$4 \rightarrow 5$	104,13	20,81
$5 \rightarrow 6$	124,73	20,60
$6 \rightarrow 7$	145,37	20,64
$7 \rightarrow 8$	165,89	20,52
$8 \rightarrow 9$	186,23	20,34
$9 \rightarrow 10$	206,6	20,37
$10 \rightarrow 11$	226,86	20,26

2. En déduire la longueur r_0 de la liaison H-Cl.

Solution

D'après 1.3/ le nombre d'onde mesuré $\bar{\nu}$ est égal à $\bar{\nu}_J = 2B\bar{h}c(J+1)$ et $\Delta\bar{\nu}_J = \bar{\nu}_{J+1} - \bar{\nu}_J = \frac{2B}{hc}$ qui est constant. La valeur moyenne mesurée de $\Delta\bar{\nu}$ est égale à $20,55 \text{ cm}^{-1}$ d'où $B = 10,27 \text{ cm}^{-1}$. On en déduit une longueur de liaison égale à $1,3 \text{ \AA}$.

3. Préciser la transition quantique pour chaque raie d'absorption.

Solution

$\bar{\nu}_J = 20,55(J+1)\text{cm}^{-1}$. Le premier pic observé à $62,50 \text{ cm}^{-1}$ correspond à $J = 2$. Les transitions sont indiquées dans le tableau ci-dessus.

9.3 Mesure de la raideur de la liaison

Si on réalise une expérience à faible pouvoir de résolution (échantillonnage avec un pas égal à 25 cm^{-1} , fig 9.14) on observe une raie intense vers $2885,9 \text{ cm}^{-1}$.

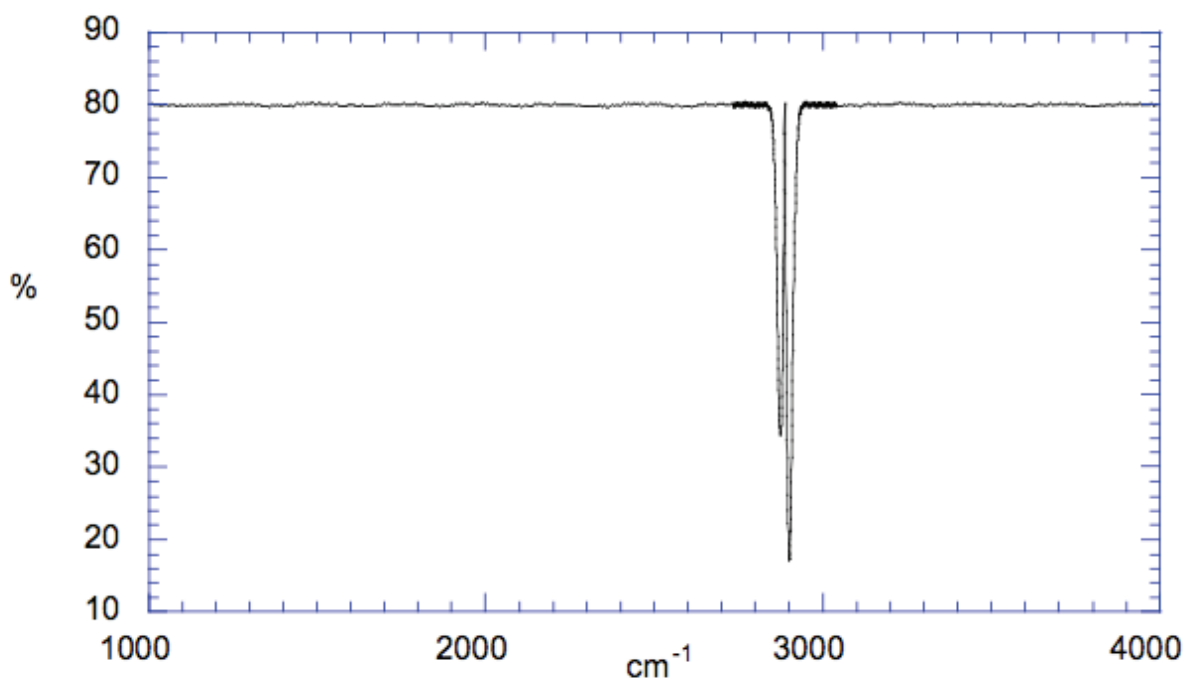


FIGURE 9.14 – Raie d'absorption basse résolution

1. Déduire de cette donnée la constante de force K de la liaison.

Solution

Il s'agit d'une transition entre niveaux vibrationnels : $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = h\nu$. La fréquence de vibration est égale à $8,66 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. On en déduit la raideur $K = 478 \text{ N m}^{-1}$.

2. Pourquoi n'observe-t-on qu'une seule bande d'absorption ?

Solution

On n'observe qu'une seule bande d'absorption, car dans le modèle de l'oscillateur harmonique les niveaux sont équidistants et la règle de sélection n'autorise que les transitions entre les niveaux n et $n + 1$.

3. Quelle transition observe-t-on en réalité ? On exprimera pour cela les populations relatives des premiers niveaux à 300 K.

Solution

On verra dans le cours de physique statistique que la fraction de molécules qui se trouvent dans l'état vibrationnel n est proportionnelle à $\exp(-E_n/k_B T)$. Les probabilités d'induire les transitions $0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$ sont proportionnelles respectivement à $\exp(-E_0/k_B T)$ et $\exp(-E_1/k_B T)$. Le rapport de ces probabilités est égal à $\exp(-h\nu/k_B T)$ soit de l'ordre de 10^{-6} . L'absorption à $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ est due uniquement à la transition $0 \rightarrow 1$.

4. En plus de la bande intense à $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ on observe aussi des bandes d'intensités très faibles à 5668 ; $8346,9$; $10923,1 \text{ cm}^{-1}$. A quelles transitions probables peut-on attribuer ces raies ? Est-ce en accord avec le modèle de l'oscillateur harmonique ?

Solution

En plus de la bande intense à $2885,9 \text{ cm}^{-1}$ on observe aussi des bandes d'intensités très faibles à 5668 ; $8346,9$; $10923,1 \text{ cm}^{-1}$. Ces fréquences sont dans le rapport 1, 2, 3, 4; elles peuvent correspondre aux transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, $0 \rightarrow 4$. Ces observations montrent que le modèle de l'oscillateur harmonique n'est qu'une première approximation et que les transitions $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, $0 \rightarrow 4$, ne peuvent être expliquées qu'on ajoutant des termes anharmoniques dans l'énergie potentielle de vibration.

9.4 Structure fine du spectre d'absorption

Si l'on enregistre le spectre d'absorption avec un grand pouvoir de résolution (pas égal à 2 cm^{-1} , fig 9.15) on observe des raies suivantes : 2752 ; $2775,8$; 2799 ; $2821,6$; $2843,6$; $2865,1$; $2906,2$; $2925,9$; 2945 ; $2963,3$; 2981 ; 2998 cm^{-1} .

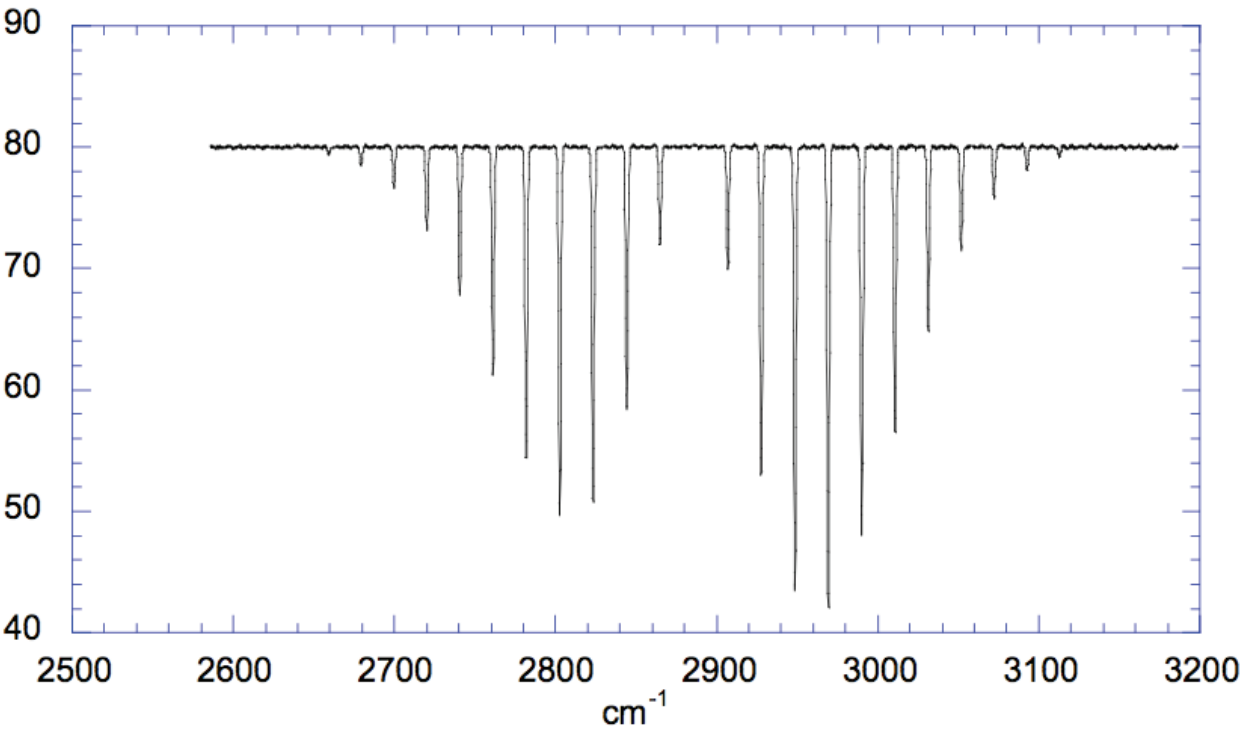


FIGURE 9.15 – Spectre d’absorption à haute résolution.

1. Calculer l’écart $\Delta\bar{\nu}$ entre deux raies consécutives.

Solution

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de $\Delta\bar{\nu}$.

Transition induite	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
0, 6 → 1, 5	2752	
0, 5 → 1, 4	2775,8	23,8
0, 4 → 1, 3	2799	23,2
0, 3 → 1, 2	2821,6	22,6
0, 2 → 1, 1	2843,6	22
0, 1 → 1, 0	2865,1	21,5
0, 0 → 1, 1	2906,2	41,1
0, 1 → 1, 2	2925,9	19,7
0, 2 → 1, 3	2945	19,1
0, 3 → 1, 4	2963,3	18,3
0, 4 → 1, 5	2981	17,7
0, 5 → 1, 6	2998	17

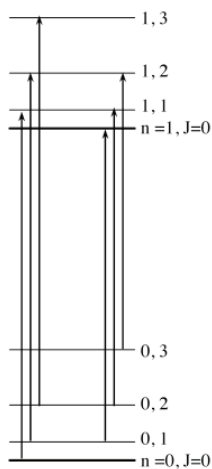
2. Interpréter le spectre d’absorption obtenu. Préciser les différentes transitions quantiques mises en jeu.

Solution

Les valeurs de $\Delta\bar{\nu}$ rappellent les transitions entre niveaux rotationnels, et les valeurs des fréquences $\bar{\nu}$ rappellent la transition entre états vibrationnels $0 \rightarrow 1$. Il s'agit là d'un couplage entre vibration et rotation. Comme le montre le schéma ci-dessus, les transitions observées peuvent être :

- i) $(n = 0, J) \rightarrow (n = 1, J + 1)$ avec et $J \geq 0$
- ii) $(n = 0, J) \rightarrow (n = 1, J - 1)$ avec et $J \geq 1$
- iii) On remarque que la transition $(n = 0, J) \rightarrow (n = 1, J)$ n'est pas observée.

On remarque aussi que l'écart entre les raies consécutives évolue en fonction de J , ce qui n'est pas en très bon accord avec le modèle que nous avons considéré jusqu'ici.



3. Pour expliquer l'évolution monotone de $\Delta\bar{\nu}$ il est nécessaire de tenir compte du potentiel réel qui lie les deux atomes de la molécule. Morse a proposé le potentiel suivant :

$$V(r) = D(1 - e^{-\lambda(r-r_0)})^2 \quad (9.65)$$

Tracer la courbe du potentiel. Déterminer approximativement la courbe donnant la longueur moyenne de la liaison pour un état de vibration donné. Quel phénomène physique est ainsi mis en évidence ?

Solution

$V(r) = D(1 - e^{-\lambda(r-r_0)})^2$ et au voisinage de $r = r_0$, $V(r) \approx D\lambda^2(r - r_0)^2$. La raideur de la liaison est égale alors à $K = 2D\lambda^2$

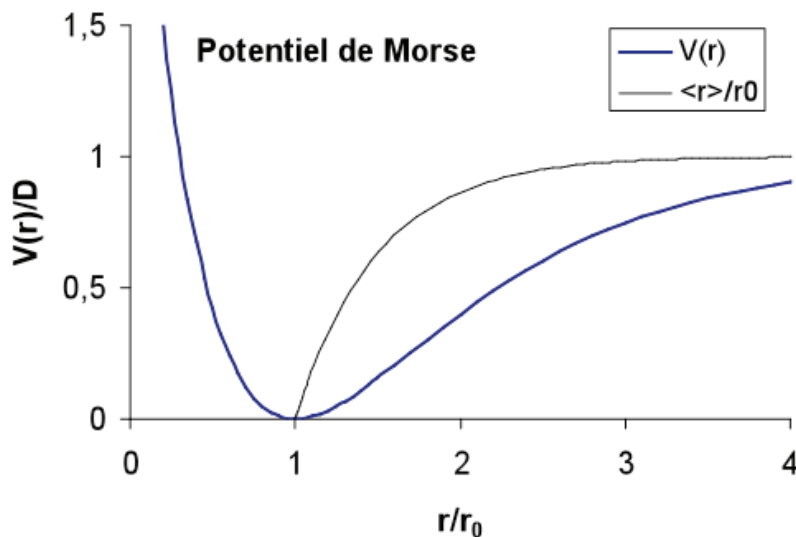
D'un point de vue classique, la longueur de la liaison varie entre deux valeurs r_1 et r_2 , qui dépendent de l'énergie de vibration :

$$\lambda(r_1 - r_0) = -\ln(1 + \sqrt{E/D}) \quad (9.66)$$

$$\lambda(r_2 - r_0) = -\ln(1 - \sqrt{E/D}) \quad (9.67)$$

La longueur moyenne peut être définie par

$$\frac{r_1 + r_2}{2} = r_0 - \frac{1}{2\lambda} \ln(1 - E/D) \quad (9.68)$$



On remarque que lorsque l'énergie augmente, la longueur moyenne de la liaison augmente. On retrouve aussi ce phénomène dans les solides et il est à l'origine de la dilatation thermique.

Que pensez-vous du moment d'inertie de rotation de la molécule quand elle est dans l'état de vibration $n = 0$ ou $n = 1$? Proposer alors une interprétation de l'évolution observée de $\Delta\bar{\nu}$ dans la structure fine du spectre d'absorption.

Solution

On peut donc penser que le moment d'inertie de la molécule augmente quand l'énergie de vibration augmente. La constante rotationnelle B doit donc dépendre de façon indirecte du nombre quantique n . Si on note B_0 et B_1 les constantes pour $n = 0$ et $n = 1$, les énergies d'absorption sont alors

$$\Delta E_{0,J \rightarrow 1,J+1} = h\nu + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) \quad (9.69)$$

$$\Delta E_{0,J \rightarrow 1,J-1} = h\nu + B_1J(J-1) - B_0J(J+1) \quad (9.70)$$

Les valeurs de $\Delta\bar{\nu}$ sont alors

$$\Delta\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2(B_1 - B_0)J + 4B_1 - 2B_0 \quad (9.71)$$

$$\Delta\bar{\nu}_{J \rightarrow J-1} = 2(B_1 - B_0)J - 2B_0 \quad (9.72)$$

D'après l'évolution de $\Delta\bar{\nu}$ mesurée, on déduit que $2(B_1 - B_0) \sim -0,6 \text{ cm}^{-1}$ et $(4B_1 - 2B_0) = 19,7 \text{ cm}^{-1}$. $B_1 = 10,15$ et $B_0 = 10,45 \text{ cm}^{-1}$. La longueur de la liaison est alors égale à $d_0 = 1,29$ et $d_1 = 1,31 \text{ Å}$ pour l'état fondamental et le premier état excité respectivement. D'après le modèle de Morse

$$d_1 - d_0 = -\frac{1}{2\lambda} \ln \left(\frac{1 - 3/2h\nu/D}{1 - 1/2h\nu/D} \right) \quad (9.73)$$

On peut ainsi déduire les valeurs des constantes λ et D en utilisant en plus la relation exprimant la valeur de la fréquence de vibration :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2D\lambda^2}{\mu}} \quad (9.74)$$

