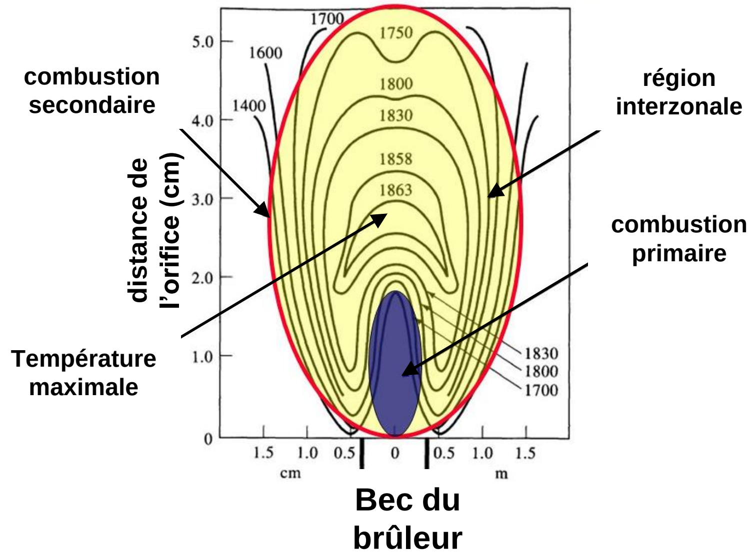
Spectroscopie

Exercices à faire à la maison

pour le 31/10/2023

EXERCICE 1



Pour le profil de flamme montré ci-dessus, calculez l'intensité relative de la ligne d'émission de 670.8 nm pour le lithium aux distances de l'orifice suivantes (en supposant qu'il n'y ait pas d'ionisation):

a) 3.0 cm b) 4.0 cm c) 5.0 cm

Aidez vous de l'équation de Boltzmann et rappelez-vous que l'intensité des raies d'émission est proportionnelle au nombre d'atomes à l'état excité!

RÉPONSE EXERCICE 1

Pour ce calcul, je donne la réponse pour une température donnée. La méthode s'applique pour toutes les températures.

Selon l'équation de Boltzmann, nous avons :

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{\left[-\frac{(E_i - E_0)}{kT}\right]}$$

k : constante de Boltzmann ($1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)

T : température en Kelvin

N_i : nombre de particules dans l'état excité i

N_0 : nombre de particules dans l'état fondamental 0

g_i et g_0 : dégénérescence des états i et 0

E_i et E_0 : énergie des états i et 0

Calcul de la différence d'énergie $E_i - E_0 = \Delta E$:

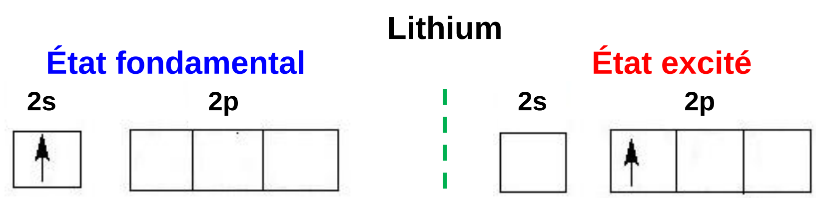
$\Delta E = hc/\lambda$. Dans le cas présent λ = 670.8 nm

$\Delta E = (6.6256\times10^{-34}$ J s x 2.998×10^{10} cm s^{-1})/{(670.8 nm x (cm/ 10^7 nm)}

$\Delta E = 2.96\times10^{-19}$ J

RÉPONSE EXERCICE 1

Dans le cas du potassium, il faut considérer la dégénérescence des niveaux 2s (état fondamental) et 2p (état excité). Pour connaître la différence d'énergie entre les deux niveaux.



La dégénérescence des états i et 0 de l'équation de Boltzmann est de 2 pour l'état fondamental 2s et de 6, pour l'état excité 2p.

Si on considère une température de 1863 °C (distance de 3 cm du bec du brûleur), la température en Kelvin est de 2136 K.

On peut ainsi utiliser l'équation de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{\left[-\frac{(E_i - E_0)}{kT}\right]}$$

Ce qui donne : $N_i/N_0 = 6/2 \text{ X } e^{(-\Delta E/(kT))} = 1.31\text{x}10^{-4}$

Ce calcul est le même pour toutes les températures que vous aurez considérées.

EXERCICE 2

Le sodium émet à une longueur d'onde de 589.3 nm (c'est en fait la valeur moyenne d'un doublet), correspondant au passage d'électrons de l'état 3p à l'état fondamental 3s.

Dans les sources à température plus élevée, les atomes de sodium émettent un doublet d'une longueur d'onde moyenne de 1139 nm. La transition responsable de cette émission est de l'état 4s à 3p. Calculez le rapport entre le nombre d'atomes excités dans les 4s et le nombre dans l'état fondamental 3s dans

a) une flamme hydrogène-air (2100 ^{o}C).

b) la partie la plus chaude d'une source de plasma à couplage inductif (9000 ^{o}C).

RÉPONSE EXERCICE 2

Pour cet exercice, le calcul est similaire au calcul présenté dans l'exercice précédent. Il y a cependant une subtilité supplémentaire :

Le rapport entre le nombre d'atomes dans l'état excité 4s et le nombre dans l'état fondamental 3s est donné par l'égalité suivante:

$$N_{4s}/N_{3s} = N_{4s}/N_{3p} \times N_{3p}/N_{3s}$$

Il faut donc utiliser deux fois l'équation de Boltzmann, en considérant deux transitions (et donc deux longueurs d'ondes) différentes.

Pour N_{4s}/N_{3p}, la transition correspond à une longueur d'onde de 1139 nm. La dégénérescence de l'état excité 4s est de 2, et celle de l'état 3p est de 6. Pour une flamme d'hydrogène-air, nous avons une température de 2373 K. ce qui donne un ratio $N_{4s}/N_{3p} = 1.6\times10^{-3}$.

Pour N_{3p}/N_{3s}, la transition correspond à une longueur d'onde de 589.3 nm. La dégénérescence de l'état 3s est de 2, et celle de l'état 3p est de 6. Pour une flamme d'acétylène, nous avons une température de 2373 K. ce qui donne un ratio $N_{3p}/N_{3s} = 1.0\times10^{-4}$.

Ce qui donne :$N_{4s}/N_{3s} = N_{4s}/N_{3p} \times N_{3p}/N_{3s} = 1.65\times10^{-7}$ dans le cas de l'hydrogène-air

De même pour le plasma: $N_{4s}/N_{3s} = N_{4s}/N_{3p} \times N_{3p}/N_{3s} = 1.84\times10^{-2}$

EXERCICE 3

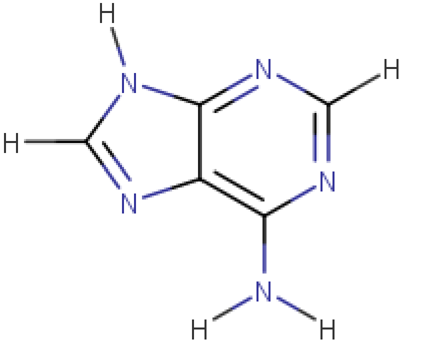
Un échantillon d'Adénine (voir structure ci-dessous) a une absorbance de 0.67 à une longueur d'onde de 260 nm en utilisant une cuvette de 1 cm de longueur optique. Pour calculer la concentration de cet échantillon, une courbe de calibration est effectuée à l'aide de 4 solutions de concentrations connues.

Les valeurs obtenues sont de 2×10^{-5} mol L^{-1} (0.14 UA), 5×10^{-5} mol L^{-1} (0.35 UA), 8×10^{-5} mol L^{-1} (0.56 UA), 11×10^{-5} mol L^{-1} (0.78 UA).

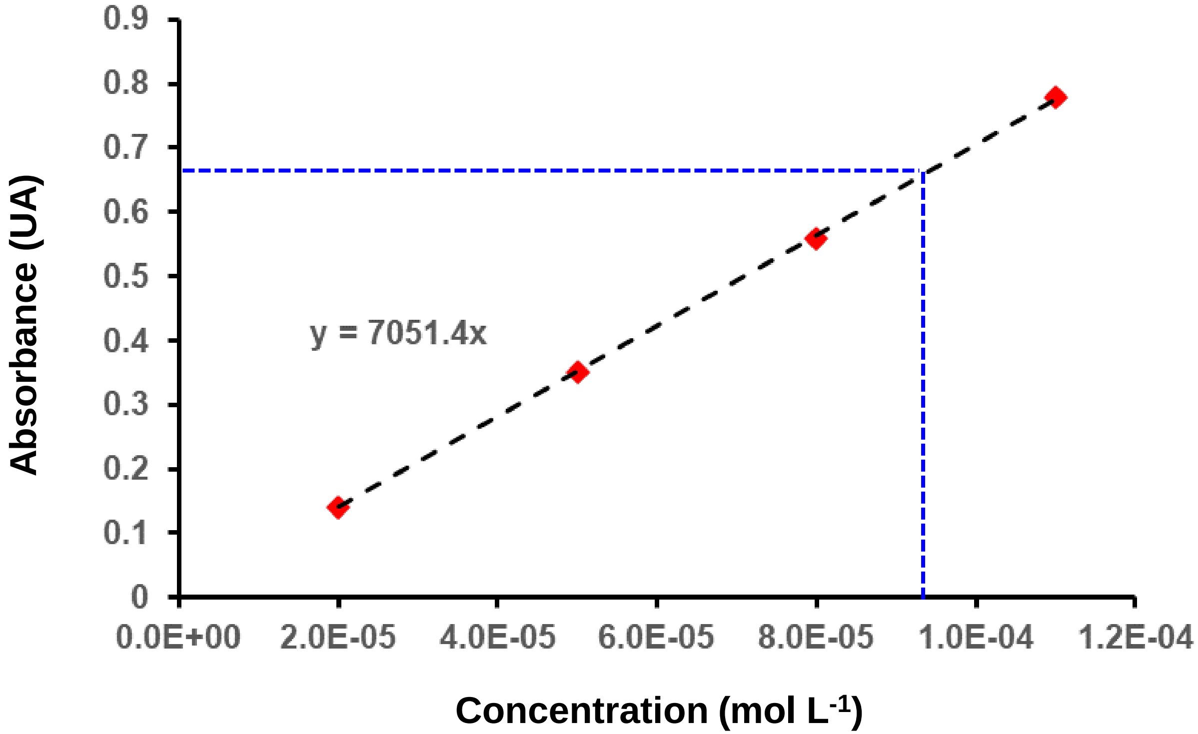
1) **Tracez la courbe de calibration**
2) **Calculez le coefficient d'absorptivité molaire de l'adénine à 260 nm**
3) **En déduire la concentration de l'échantillon d'adénine (en µg mL^{-1})**

Détaillez vos calculs

Adénine



RÉPONSE EXERCICE 3



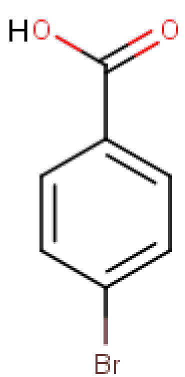
À une longueur d'onde de 260 nm l'adénine a un coefficient d'absorptivité molaire de 7051 L mol^{-1} cm^{-1} (donné par la pente de la courbe de calibration). Pour une absorbance de 0.67, la courbe de calibration nous donne une concentration de 9.5×10^{-5} mol L^{-1}.

La masse molaire de l'adénine est de 135.13 g mol^{-1}, nous pouvons donc calculer la concentration d'adénine en µg mL^{-1} : $135.13 \times 9.5 \times 10^{-5} \times 1000 = 12.8$ µg mL^{-1}

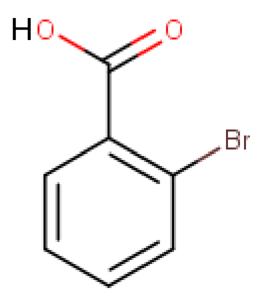
EXERCICE 4

1) Evaluez les longueurs d'onde maximales d'absorbance, λ_{max}, des composés ci-dessous

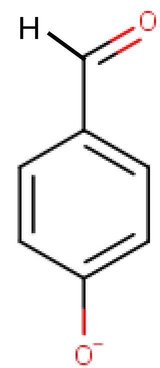
a)



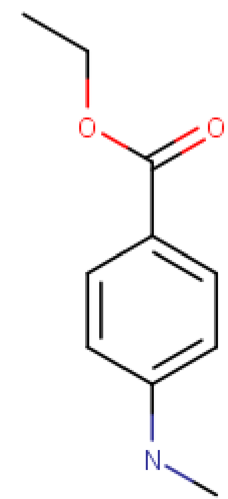
b)



c)



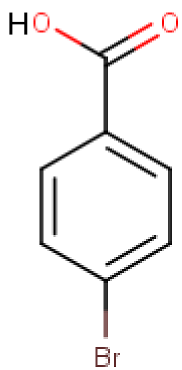
d)



RÉPONSE EXERCICE 4

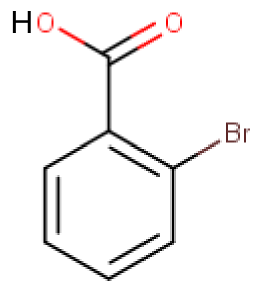
1) Évaluez les longueurs d'onde maximales d'absorbance, λ_{max}, des composés ci-dessous

a)



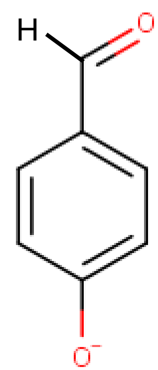
230 + 15 = 245 nm

b)



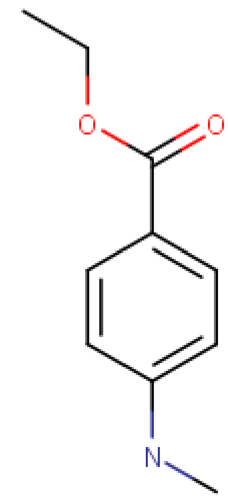
230 + 2 = 232 nm

c)



250 + 78 = 328 nm

d)

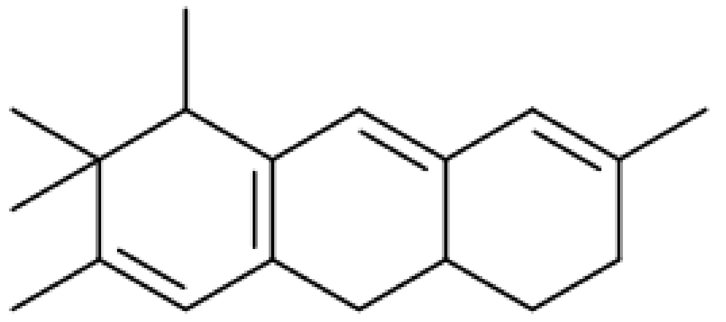


230 + 73 = 303 nm

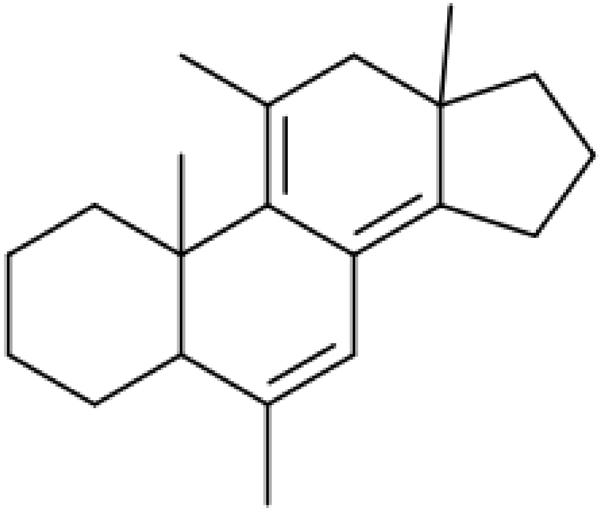
Pour ce calcul, nous utilisons le tableau de la page 25 du cours 6.

EXERCICE 5

1) En utilisant la règle de Woodward-Fieser, évaluez la longueur d'onde maximale d'absorbance de la molécule suivante. Détaillez votre calcul.

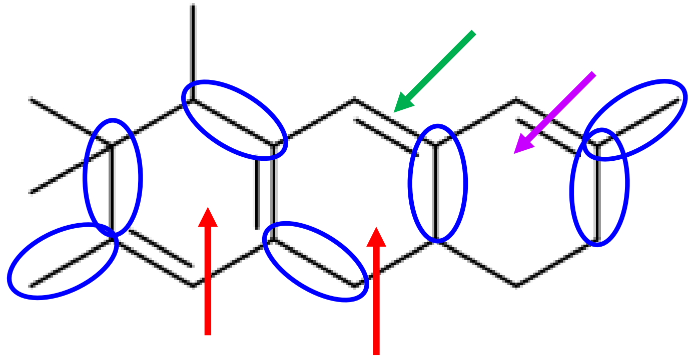


2) Évaluez la longueur d'onde maximale d'absorbance de la molécule suivante. Détaillez votre calcul.



RÉPONSE EXERCICE 5

1) En utilisant la règle de Woodward-Fieser, évaluez la longueur d'onde maximale d'absorbance de la molécule suivante. Détaillez votre calcul.



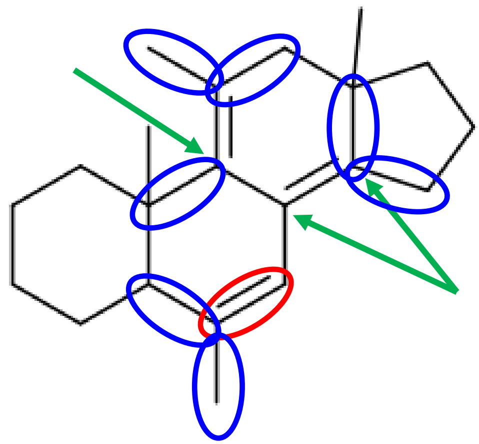
1) Réponse. La molécule possède deux diènes homoannulaires . Il faut donc utiliser la table du transparent 14, cours 6 :

On utilise une valeur de base de 217 nm pour le diène conjugué. On ajoute +30 pour chaque double liaison supplémentaire (ici il y en a deux de plus). Il y a 6 groupes alkyles auxochromiques (ellipses bleues) donc 6x5 à ajouter. Il y a aussi une double liaison exocyclique (flèche verte) par rapport au cycle pointé par une flèche violette, ce qui ajoute 5 nm supplémentaire. Finalement, il y a deux cycles qui contiennent deux doubles liaisons conjuguées (diènes homoannulaires, flèches rouges), chaque cycle ajoute donc une valeur de 39 nm. On obtient ainsi une longueur d'onde d'absorbance maximale estimée de 217 + 7*5 + 5 + 2*30 + 2*39 = 395 nm.

FEATURE TO LOOK FOR:	λ_{MAX}
Conjugated diene	Base value = 217
Each additional double bond	+30
Each auxochromic alkyl group	+5
Each exocyclic double bond (a double bond where one vinylic position is part of a ring and the other vinylic position is outside the ring)	+5
Homoannular diene—both double bonds are contained in one ring, so the diene moiety is locked in an *s-cis* conformation	+39

RÉPONSE EXERCICE 5

2) Évaluer la longueur d'onde maximale d'absorbance de la molécule suivante. Détaillez votre calc



2) Réponse : pour ce calcul, les tables données dans les transparents 13 et 14 du cours 6 peuvent être utilisées. La valeur finale varie de 3 nm.
Selon le transparent page 13, nous avons pour un cycle homoannulaire une valeur de base de 253 nm. Il y a une double liaison conjuguée supplémentaire (ellipse rouge) qui ajoute 30 nm. On peut compter sept groupes alkyles auxochromiques (ellipses bleues): 7 x 5 nm. Il y a trois double liaisons exocycliques (notez qu'une double liaison participe deux fois) pointées par des flèches vertes (3 x 5 nm).

Cela donne donc une longueur d'onde λ_{max} = 253 + 30 + 7x5 + 5x3 = 333 nm.

Selon le transparent 14, nous avons: λ_{max} = 217 + 30 + 39 (homoannulaire)+ 7x5 + 5x3 = 336 nm

Les deux résultats sont considérés comme étant valides.