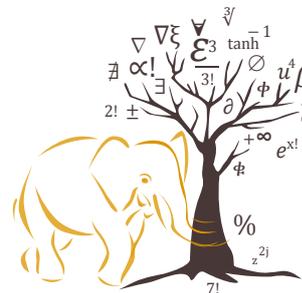


FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
 DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
 MODULE : SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE
 CORRECTION DE L'EXAMEN DU 1^{er} SEMESTRE - NIVEAU M1

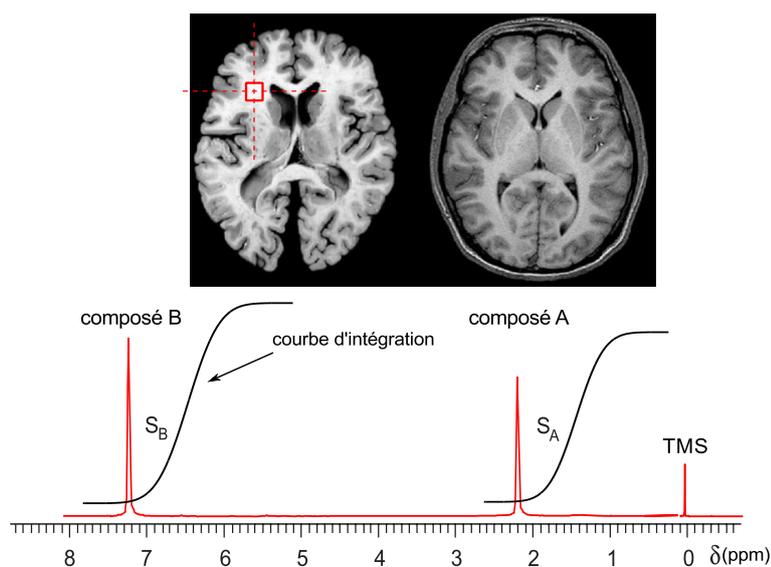
” Le hasard ne favorise que les esprits préparés ...”
 Louis Pasteur Chimiste et Physicien Français du XIX^e siècle



*Il est demandé
 aux étudiants (es)
 de soigner la
 présentation.
 L'évaluation prend
 en considération
 la clarté des
 réponses*

EXO 1 (6 pts)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, appliquée in vivo, permet de fournir des informations sur le métabolisme des cellules constituant les tissus. Pour pratiquer une autopsie, le médecin légiste a fait faire une spectroscopie RMN sur un cerveau Post mortem.



Pour cela, le médecin légiste a prélevé un échantillon de matière blanche cérébrale (le cadre en rouge exprime le volume d'intérêt, voir la figure). L'échantillon prélevé a été dilué dans CDCl_3 comme solvant. On observe sur le spectre RMN du proton de cet échantillon, deux signaux (deux résonances) à $\delta = 2.20 \text{ ppm}$ et à $\delta = 7.30 \text{ ppm}$, par rapport au TMS.

1. Montrer pourquoi ces deux composés n'ont pas la même valeur du déplacement chimique.

La fréquence de *Larmor*, $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$, ne dépend que du rapport gyromagnétique (γ) et du champ magnétique statique d'intensité B_0 . Ainsi, on pourrait croire que les noyaux d'une même espèce chimique ($\gamma = \text{const}$) résonnent à la même fréquence et donnent un seul pic. Il en est pas ainsi, car bien que le champ B_0 est considéré uniforme à l'échelle macroscopique, au niveau microscopique le champ magnétique perçu dépend de l'environnement électronique du noyau considéré. La quantité physique tenant compte de cet environnement électronique s'appelle la *constante d'écran*, notée σ .

Considérons deux protons H_A et H_B ayant deux environnements chimiques différents. La variation du champ perçu par les deux noyaux est due aux champs magnétiques locaux induits B_{ind} engendrés par le mouvement des électrons autour des noyaux. Cet environnement électronique forme un écran autour des noyaux. Ces derniers perçoivent un champ effectif :

$$B_{eff}^A = B_0 + B_{ind}^A \quad \text{avec} \quad B_{ind}^A = -\sigma^A B_0 \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (1)$$

et,

$$B_{eff}^B = B_0 + B_{ind}^B \quad \text{avec} \quad B_{ind}^B = -\sigma^B B_0 \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (2)$$

Par conséquent, deux noyaux d'une même espèce chimique, ayant deux environnements électroniques (environnements chimiques) différents vont avoir une fréquence de résonance différente :

$$\nu_0^A = \frac{\gamma}{2\pi} B_{eff}^A = \frac{\gamma}{2\pi} (B_0 + B_{ind}^A) = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma^A) B_0 \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (3)$$

et,

$$\nu_0^B = \frac{\gamma}{2\pi} B_{eff}^B = \frac{\gamma}{2\pi} (B_0 + B_{ind}^B) = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma^B) B_0 \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (4)$$

Ainsi,

$$\sigma^A \neq \sigma^B \quad \Rightarrow \quad \nu_0^A \neq \nu_0^B \quad (1.0 \text{ pts}) \quad (5)$$

La fréquence de résonance est très sensible aux fluctuations du champ B_0 , que ce soient celles générées par l'échantillon ou bien celles qui sont provoquées par la machine. Il est donc difficile de quantifier toutes ces hétérogénéités du champ magnétique perçues par le noyau d'intérêt. C'est pour cette raison qu'on préfère travailler selon une échelle relative $\frac{\Delta\nu}{\nu}$, appelée *déplacement chimique*. Cette échelle présente aussi l'avantage d'être complètement indépendante de B_0 .

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{TMS}}{\nu_{appareil}} \times 10^6 \quad (6)$$

La grandeur exprimée en abscisse d'un spectre RMN est le déplacement chimique δ exprimée en ppm (parties par million). Le pic du TMS constitue l'origine du spectre car son déplacement chimique est considéré comme nul. Le TMS donne un pic unique (ses 12 protons étant tous équivalents) situé à droite du spectre car sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des composés étudiés. Les valeurs usuelles des déplacements chimiques vont de 0 à 15 ppm.

- Calculer les concentrations (C_A et C_B) exprimées en pourcentages massiques de A et de B. Tenant compte du fait que le rapport des aires des deux signaux est représentatif du rapport n_A/n_B des nombres respectifs de molécules de A et de B.

On donne : $S_A = 120$ et $S_B = 160$ (unités arbitraires), $M_A = 70$ et $M_B = 92 \text{ g/mol}$.

Le mélange est formé de deux constituants A et B présentant respectivement n_A et n_B molécules. L'amplitude du spectre (ou sa surface désignée par S) est proportionnelle à la concentration et donc au nombre de molécules de chaque espèce chimique impliquée. Cela se traduit mathématiquement par la relation :

$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{n_A}{n_B} \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (7)$$

Désignons par C_A et C_B les concentrations massiques relatives des constituants A et B. Le mélange étant formé de deux constituants, donc leur somme doit donner 100% selon :

$$C_A + C_B = 100 \quad (8)$$

d'un autre côté, nous avons aussi :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{N_A \times M_A}{N_B \times M_B} \approx \frac{S_A \times M_A}{S_B \times M_B} \quad (9)$$

Avec M_A et M_B sont les masses molaires correspondantes. De l'équation (9), il vient :

$$C_A = \frac{S_A \times M_A}{S_B \times M_B} \times C_B \quad (10)$$

Ensuite, mettons l'équation (10) dans (8) :

$$\begin{aligned} \frac{S_A \times M_A}{S_B \times M_B} \times C_B + C_B &= 100 \Rightarrow C_B \left(1 + \frac{S_A \times M_A}{S_B \times M_B} \right) = 100 \\ \Rightarrow C_B \left(\frac{S_B \times M_B + S_A \times M_A}{S_B \times M_B} \right) &= 100 \\ \Rightarrow C_B &= \frac{S_B \times M_B}{S_B \times M_B + S_A \times M_A} \times 100 \quad (0.5 \text{ pts}) \end{aligned} \quad (11)$$

Avec un raisonnement analogue sur le constituant A, on obtient :

$$\Rightarrow C_A = \frac{S_A \times M_A}{S_B \times M_B + S_A \times M_A} \times 100 \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (12)$$

Il est possible également d'affiner cette analyse en prenant en considération le nombre de chromophores de chaque constituant. Désignons par a et b le nombre de protons équivalents respectifs des constituants A et B. On normalisera ainsi les intégrales en divisant par le nombre de chromophores de chaque composé :

$$C_A = \frac{(S_A/a) \times M_A}{(S_B/b) \times M_B + (S_A/a) \times M_A} \times 100 \quad (13)$$

Application numérique :

$$\Rightarrow C_A = \frac{120 \times 70}{120 \times 70 + 160 \times 92} \times 100 = 36.33\% \quad (0.75 \text{ pts}) \quad (14)$$

$$\Rightarrow C_B = \frac{160 \times 92}{120 \times 70 + 160 \times 92} \times 100 = 63.37\% \quad (0.75 \text{ pts}) \quad (15)$$

EXO 2 (6 pts)

Après purification de l'aspirine brute, nous avons identifié la présence de l'acide salicylique (composé A) et de l'anhydride acétique (composé B). Des spectres UV-Visible ont été enregistrés sur chacun des composés pris individuellement en solution aqueuse ainsi que la solution d'aspirine. Le composé A a enregistré une absorbance de 1.85 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 0.15 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$ pour une concentration de $1.20 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Le composé B a enregistré une absorbance de 0.25 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 1.37 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$ pour une concentration de $4.30 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. La solution à doser présente une absorbance de 0.68 à $\lambda_1 = 225 \text{ nm}$ et de 0.87 à $\lambda_2 = 277 \text{ nm}$. Le trajet optique étant de 1 cm pour toutes les mesures spectrales effectuées.

- Calculer les concentrations molaires de l'acide salicylique (C_A) et de l'anhydride acétique (C_B) dans le mélange.

Le calcul de la matrice inverse peut être mené par le biais de la relation suivante :

$$\varepsilon^{-1} = \frac{1}{|\varepsilon|} ((-1)^{i+j} |\varepsilon_{ij}|)^T \quad (16)$$

Avec ε_{ij} désigne la matrice obtenue de ε en y omettant la i^{ieme} ligne et la j^{ieme} colonne.

A partir des données de l'exercice, on peut former un système de deux équations avec deux inconnues C_A et C_B , soit :

$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_A^1 C_A + \epsilon_B^1 C_B & : \lambda_1 = 225 \text{ nm} \\ A_2 = \epsilon_A^2 C_A + \epsilon_B^2 C_B & : \lambda_2 = 277 \text{ nm} \end{cases} \quad (0.5 \text{ pts}) \quad (17)$$

Calculons les coefficients d'extinction molaires de chaque composante de ce système d'équation.

$$A_A^{225} = \epsilon_A^{225} l C \Rightarrow \epsilon_A^{225} = \frac{A_A^{225}}{l C} \Rightarrow \epsilon_A^{225} = \frac{1.85}{1 \times 1.20 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow \epsilon_A^{225} = 15.42 \text{ L/mol cm} \quad (0.5 \text{ pts})$$

$$A_A^{277} = \epsilon_A^{277} l C \Rightarrow \epsilon_A^{277} = \frac{A_A^{277}}{l C} \Rightarrow \epsilon_A^{277} = \frac{0.15}{1 \times 1.20 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow \epsilon_A^{277} = 1.25 \text{ L/mol cm} \quad (0.5 \text{ pts})$$

$$A_B^{225} = \epsilon_B^{225} l C \Rightarrow \epsilon_B^{225} = \frac{A_B^{225}}{l C} \Rightarrow \epsilon_B^{225} = \frac{0.25}{1 \times 4.30 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \epsilon_B^{225} = 5.81 \text{ L/mol cm} \quad (0.5 \text{ pts})$$

$$A_B^{277} = \epsilon_B^{277} l C \Rightarrow \epsilon_B^{277} = \frac{A_B^{277}}{l C} \Rightarrow \epsilon_B^{277} = \frac{1.37}{1 \times 4.30 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \epsilon_B^{277} = 31.86 \text{ L/mol cm} \quad (0.5 \text{ pts})$$

En revenant au système d'équations précédent, il vient :

$$\begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15.42 & 5.81 \\ 1.25 & 31.86 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0.68 \\ 0.87 \end{bmatrix} \quad (18)$$

La calcul de ϵ^{-1} est mené par le biais de la relation ci-dessous :

$$\epsilon^{-1} = \frac{1}{|\epsilon|} ((-1)^{i+j} |\epsilon_{ij}|)^T \quad (19)$$

Avec ϵ_{ij} désigne la matrice obtenue de ϵ en y omettant la i^{ieme} ligne et la j^{ieme} colonne.

$$|\epsilon| = \begin{vmatrix} 15.42 & 5.81 \\ 1.25 & 31.86 \end{vmatrix} = 491.28 - 7.26 = 484 \neq 0 \quad (1.0 \text{ pts}) \quad (20)$$

$$\epsilon^{-1} = \frac{1}{484} \begin{bmatrix} +31.86 & -5.81 \\ -1.25 & +15.42 \end{bmatrix} \quad (21)$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = \frac{1}{484} \begin{bmatrix} +31.86 & -5.81 \\ -1.25 & +15.42 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.68 \\ 0.87 \end{bmatrix} \quad (1.0 \text{ pts}) \quad (22)$$

Les concentrations dans le mélange s'obtiennent :

$$C_A = \frac{1}{484} (+31.81 \times 0.68 - 5.81 \times 0.87) \Rightarrow C_A = 0.033 \text{ M} \quad (0.75 \text{ pts}) \quad (23)$$

$$C_B = \frac{1}{484} (-1.25 \times 0.68 + 15.42 \times 0.87) \Rightarrow C_B = 0.025 \text{ M} \quad (0.75 \text{ pts}) \quad (24)$$

EXO 3 (8 pts)

En spectroscopie infra-rouge, un système moléculaire diatomique est souvent modélisé par un oscillateur harmonique, c'est un système mécanique masse-ressort. Les atomes formant cette molécule sont liés de façon flexible, pouvant donc osciller (vibrer) autour de leur position d'équilibre le long de l'axe inter-nucléaire.

1. Montrer que les vibrations d'un tel système sont régies par l'équation différentielle suivante :

$$\mu \frac{d^2 l(t)}{dt^2} = -k l(t) \quad (25)$$

L'oscillateur harmonique (une masse oscillant sous l'effet d'une force de rappel proportionnelle à l'élongation) simple est un bon modèle pour décrire une molécule diatomique vibrante. A cet effet, une molécule diatomique ressemble à un système ayant deux masses reliées par un ressort de raideur k . Dans ce cas, nous avons deux équations de mouvement, une pour chaque masse :

$$\begin{cases} m_A \frac{d^2 r_A}{dt^2} = +k(r - r_e) \\ m_B \frac{d^2 r_B}{dt^2} = -k(r - r_e) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{d^2 r_A}{dt^2} = +\frac{k}{m_A}(r - r_e) \quad (\text{contraction}) \\ \frac{d^2 r_B}{dt^2} = -\frac{k}{m_B}(r - r_e) \quad (\text{étirement}) \end{cases} \quad (1.0 \text{ pts}) \quad (26)$$

Où r_e est la longueur non déformée du ressort ou la distance inter-nucléaire à l'équilibre. Notez que si $r > r_e$, le ressort est étiré et la force appliquée sur la masse m_A est vers la droite et celle s'exerçant sur la masse m_B est vers la gauche. Les quantités r_A et r_B sont les positions, à chaque instant t , des masses A et B par rapport au centre de masse de la molécule. D'un autre coté, r représente la distance réelle des deux masses à chaque instant t . Par soustraction des deux dernières équations, on obtient :

$$\frac{d^2 r_B}{dt^2} - \frac{d^2 r_A}{dt^2} = -k \underbrace{\left[\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right]}_{\frac{1}{\mu}} (r - r_e) \quad (1.0 \text{ pts}) \quad (27)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} \underbrace{[r_B - r_A]}_r = -k \underbrace{\left[\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right]}_{\frac{1}{\mu}} (r - r_e) \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (28)$$

Posons $l = r - r_e \Rightarrow \frac{d^2 l}{dt^2} = \frac{d^2 r}{dt^2} - 0$, alors :

$$\Rightarrow \mu \frac{d^2 l(t)}{dt^2} = -k l(t) \quad (29)$$

Ainsi, le système à deux corps peut être traité aussi facilement que le problème à un corps en utilisant le concept de la masse réduite.

2. Expliquer chaque terme de l'équation ci-dessus.

La quantité $l(t)$ exprime à chaque instant l'amplitude de vibration de la liaison chimique, la constante k représente la raideur de la liaison. Plus la valeur de k est élevée, plus la liaison est raide (très peu flexible ou difficilement déformable). A l'inverse plus la valeur de k est faible, plus la liaison est flexible (facilement déformable). La constante μ est la masse réduite du système à deux corps. (1.0 pts)

3. Donner l'expression de la solution générale d'une telle équation. Le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs de la constante de force k de certaines liaisons chimiques.

Soit la fonction $l(t) = C \sin(\omega t + \varphi)$, en substituant cette fonction dans l'équation différentielle, on obtient :

$$-C \underbrace{\omega^2}_{\frac{k}{\mu}} \sin(\omega t + \varphi) + \frac{k}{\mu} C \sin(\omega t + \varphi) = -C \frac{k}{\mu} \sin(\omega t + \varphi) + \frac{k}{\mu} C \sin(\omega t + \varphi) = 0$$

Nous concluons donc que $C \sin(\omega t + \varphi)$ est bien une solution générale de l'équation différentielle en question. (1.0 pts)

TABLE 1 – Constantes de force de quelques liaisons chimiques

molécule	constante de force (k) N/m
$C \equiv O$	1840
$N = O$	1530
$H - F$	970
$H - Cl$	480
$H - Br$	410
$H - I$	320

4. Calculer la fréquence de vibration de ces liaisons chimiques. Commenter les résultats obtenus.

On donne les masses molaires (en g/mol) suivantes : $M(H) = 1$, $M(C) = 12$, $M(N) = 14$, $M(O) = 16$, $M(F) = 19$, $M(Cl) = 35.45$, $M(Br) = 79.90$ et $M(I) = 126.90$. Le nombre d'Avogadro vaut : $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Il a déjà été démontré (voir le cours), que dans le cadre de l'oscillateur harmonique, la fréquence de vibration de la liaison chimique est donnée par la relation :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k [N m^{-1}]}{\mu [kg]} \right]^{1/2} \quad [Hz \text{ ou } s^{-1}] \quad (30)$$

Ainsi,

$$\nu_{C \equiv O} = 0.16 \left[\frac{1840}{1.14 \times 10^{20}} \right]^{1/2} = \underbrace{\frac{0.16}{(10^{18})^{1/2}}}_{\alpha_j} \left[\frac{1840}{114} \right]^{1/2} \simeq 4.00 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (31)$$

$$\nu_{N=O} = \alpha_j \left[\frac{1530}{124} \right]^{1/2} \simeq 3.50 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (32)$$

$$\nu_{H-F} = \alpha_j \left[\frac{970}{16} \right]^{1/2} \simeq 7.77 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (33)$$

$$\nu_{H-Cl} = \alpha_j \left[\frac{480}{16} \right]^{1/2} \simeq 5.47 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (34)$$

$$\nu_{H-Br} = \alpha_j \left[\frac{410}{16} \right]^{1/2} \simeq 5.05 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (35)$$

$$\nu_{H-I} = \alpha_j \left[\frac{320}{16} \right]^{1/2} \simeq 4.47 \alpha_j \quad (0.50 \text{ pts}) \quad (36)$$

Comme attendu, plus les liaisons sont fortes (liaisons multiples plus énergétiques que les simples) plus les fréquences de vibration sont relativement fortes, cette comparaison est valable uniquement pour un systèmes ayant deux masses identiques (par exemple, $C \equiv C$, $C = C$ et $C - C$). Pour les liaisons H-X (X est un halogène), nous constatons une décroissance de la force de la liaison (et donc de la fréquence de vibration) avec la diminution de l'électronégativité de l'halogène selon :

$$\nu_{H-F} > \nu_{H-Cl} > \nu_{H-Br} > \nu_{H-I} \quad (0.50 \text{ pts})$$