EXERCICE 1 : (9 points)

1. $\omega_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = (\omega_e 2\pi c)^2 \mu$ sachant que : **0,25 x 2**

$\mu = \frac{m_{Na} \cdot m_H}{m_{Na} + m_H} = \frac{23 \cdot 1}{23+1} \cdot \frac{10^{-3}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}59 \cdot 10^{-27}\,kg$ **0,25 x 3**

$k = \left(1172 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 3{,}14 \cdot 3 \cdot 10^8\right)^2 1{,}59 \cdot 10^{-27} = 77{,}52\ N \cdot m^{-1}$ **0,25 x 2**

2. $m_D > m_H \Rightarrow \mu_{NaD} > \mu_{NaH} \Rightarrow k_{NaD} > k_{NaH}$ **0,25**

3. $G(v) = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)$ 1^e état excité pour $v = 1$ **0,25 x 2**

4. $G(1) = \omega_e\left(1 + \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}\omega_e = \frac{3}{2} \cdot 1172 = 1758\ cm^{-1}$ **0,25**

5. La fréquence diminue avec l'augmentation de la masse réduite ou :

$\omega_e(LiH) > \omega_e(NaH) > \omega_e(KH)$ car $\mu(LiH) < \mu(NaH) < \mu(KH)$ **0,25**

6. On a $2B = 9{,}81 \Rightarrow B = 4{,}905\ cm^{-1}$ **0,25**

$B = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot r^2} \Rightarrow r = \sqrt{h / 8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot B}$ **0,25 x 2**

$r = \sqrt{\frac{6{,}62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3{,}14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-27} \cdot 4{,}905 \cdot 10^2}} = 1{,}8939 \cdot 10^{-10}\ m = 189{,}39\ pm$ **0,25 x 2**

1re raie : $J: 0 \to 1$ et 2^e raie : $J: 1 \to 2$ **0,25 x 2**

7. On a $2B' = 9{,}39 \Rightarrow B' = 4{,}695\ cm^{-1}$ **0,25**

$r' = \sqrt{\frac{6{,}62 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot 3{,}14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-27} \cdot 4{,}695 \cdot 10^2}} = 193{,}59\ pm$ **0,25 x 2**

10^e raie : $J: 9 \to 10$ et 11^e raie : $J: 10 \to 11$ **0,25 x 2**

8. La distance entre raies diminue, donc resserrement des raies aux grands nombres J. D'où : la molécule n'est pas rigide car la vitesse de rotation augmente avec J et la force centrifuge résultante fait augmenter r. **0,25 x 2**

Nous devons donc calculer la constante de distorsion centrifuge *D* :

$\bar{v}_{11\to10} - \bar{v}_{11\to10} = 9{,}39$

$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$ et $F(J+1) = B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2$ **0,25 x 2**

Pour une transition $J \to (J+1)$:

$\bar{\nu}_{J\to(J+1)} = F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$ **0,25**

$\bar{\nu}_{9\to10} = 20B - 4D\cdot10^3 \quad (1)$ et $\bar{\nu}_{10\to11} = 22B - 4D\cdot11^3 \quad (2)$ **0,25 x 2**

$9,39 = 2B - 4D\cdot(11^3 - 10^3) \Rightarrow D = \dfrac{2B - 9,39}{4\cdot(11^3 - 10^3)}$ **0,25**

$D = \dfrac{2B - 9,39}{4\cdot(11^3 - 10^3)} = 3,17\cdot10^{-4}\,cm^{-1}$ **0,25 x 2**

9. En remplaçant dans ***(1)*** et ***(2)*** de la réponse *7.*, il vient :

$\bar{\nu}_{9\to10} = 10\cdot9,81 - 4\cdot3,17\cdot10^{-4}\cdot10^3 = 96,83\ cm^{-1}$ **0,25**

$\bar{\nu}_{10\to11} = 11\cdot9,81 - 4\cdot3,17\cdot10^{-4}\cdot11^3 = 106,22\ cm^{-1}$ **0,25**

EXERCICE 2 : (5,5 points)

1. Les fréquences des bandes :

a) Bande fondamentale : $\bar{\nu}_{0\to1} = G(1) -\ G(0) = 427,31 - 142,81 = 284,5\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

b) 1re harmonique : $\bar{\nu}_{0\to2} = G(2) -\ G(0) = 710,31 - 142,81 = 567,5\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

c) 2e harmonique : $\bar{\nu}_{0\to3} = G(3) -\ G(0) = 991,81 - 142,81 = 849\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

d) Bande chaude : $\bar{\nu}_{1\to2} = G(2) -\ G(1) = 710,31 - 427,31 = 283\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

2. $E_0 = h\cdot c\cdot G(0) = 6,62\cdot10^{-34}\cdot3\cdot10^8\cdot142,81\cdot10^2\cdot6,023\cdot10^{23} = 1,71\ kJ\ mol^{-1}$ **0,25 x 3**

3. $G(v) = \omega_e\left(v + \dfrac{1}{2}\right)$ **0,25**

$\bar{\nu}_{0\to1} = G(1) -\ G(0) = \dfrac{3\ \omega_e}{2} - \dfrac{\omega_e}{2} = \omega_e \Rightarrow \omega_e = 284,5\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

4. $\bar{\nu}_{0\to2} = G(2) -\ G(0) = \dfrac{5\ \omega_e}{2} - \dfrac{\omega_e}{2} = 2\ \omega_e = 569\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

Cette valeur est différente de celle calculée en ***1.b)*** d'où l'anharmonicité : **0,25**

$G(v) = \omega_e\left(v + \dfrac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \dfrac{1}{2}\right)^2$ **0,25**

$\bar{\nu}_{0\to2} = \dfrac{5\ \omega_e}{2} - \dfrac{25}{4}\omega_e x_e - \dfrac{\omega_e}{2} + \dfrac{1}{4}\omega_e x_e = 2\omega_e - 6\omega_e x_e$ **0,25 x 2**

$\omega_e x_e = \dfrac{2\omega_e - \bar{\nu}_{0\to2}}{6} = \dfrac{2\cdot284,5 - 567,5}{6} = 0,25\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

EXERCICE 3 : (5,5 points)

1. Il faut que son moment dipolaire varie au cours de la transition en rotation d'où : $\mu \neq 0$ **0,25**

2. $B_{35} = \dfrac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \mu_{35} \cdot r^2}$ et $B_{37} = \dfrac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot \mu_{37} \cdot r^2}$ **0,25 x 2**

$\dfrac{B_{35}}{B_{37}} = \dfrac{\mu_{37}}{\mu_{35}} \Rightarrow B_{37} = \dfrac{\mu_{35}}{\mu_{37}} B_{35} = \dfrac{0,97957}{0,98105} \cdot 10,4398 = 10,4240\ cm^{-1}$ **0,25 x 4**

$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \dfrac{1}{2} \right) \Rightarrow B_e = B_v + \alpha_e \left(v + \dfrac{1}{2} \right)$ **0,25 x 2**

$B_e = B_0 + \dfrac{1}{2} \alpha_e = 10,4398 + \dfrac{1}{2} \cdot 0,3072 = 10,5934\ cm^{-1}$ **0,25 x 2**

3. $F(J) = BJ(J+1)$ et $\bar{\nu}_{J \to (J+1)} = 2B(J+1)$ donc : $\bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B$ **0,25 x 2**

$H^{35}Cl$: $\bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B_{35} = 2 \cdot 10,4398 = 20,8796\ cm^{-1}$ **0,25**

$H^{37}Cl$: $\bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B_{37} = 2 \cdot 10,4240 = 20,8480\ cm^{-1}$ **0,25**

4. $\forall\ v :\ \bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B_v$ **0,25**

$v = 0 :\ \bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B_0$ et $B_0 = B_e - \dfrac{1}{2} \cdot \alpha_e$ **0,25**

$v = 1 :\ \bar{\nu}_{0 \to 1} = 2B_1$ et $B_1 = B_e - \dfrac{3}{2} \cdot \alpha_e$ **0,25**

$\bar{\nu}_{0 \to 1}^{v=0} - \bar{\nu}_{0 \to 1}^{v=1} = 2(B_0 - B_1) = 2\left(B_e - \dfrac{1}{2} \cdot \alpha_e - B_e + \dfrac{3}{2} \cdot \alpha_e \right)$ **0,25 x 3**

$\bar{\nu}_{0 \to 1}^{v=0} - \bar{\nu}_{0 \to 1}^{v=1} = 2 \cdot \alpha_e = 2 \cdot 0,3072 = 0,6144\ cm^{-1}$ **0,25**