

Examen de Techniques Expérimentales de Spectroscopie (Durée 1h30mn)

Questions de Cours : 8 points

1. Citer les composants de base d'un spectrophotomètre lors d'une expérience d'absorption V-UV.
2. Citer les principales différences entre les dispositifs expérimentaux d'un spectrophotomètre et d'un spectrofluorimètre.
3. Lors d'une mesure de fluorescence, deux types de spectres peuvent être enregistrés. De quels spectres s'agit-il ? et comment peut-on l'obtenir ?
4. Que représente le décalage de Stokes dans un spectre de fluorescence ?
5. Définir le déclin de fluorescence. Donner son expression et expliquer comment peut-on réaliser expérimentalement cette mesure ?

Exercice 1 : 6 points

L'eau de Dakin est un antiseptique de couleur rose et utilisé pour le lavage des plaies et des muqueuses. Il s'agit d'une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$). L'étiquette du flacon mentionne pour un volume $V = 100\text{mL}$: « $KMnO_4 : 0,001\text{g}$ ». On se propose de vérifier cette indication par une mesure par spectrophotomètre.

1. D'abord, on prépare une échelle de teintes constituée de cinq solutions bien définies dont on mesure l'absorbance A à 530 nm .

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$C (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	10	8,0	6,0	4,0	2,0
$A (\text{à } 530\text{ nm})$	0,221	0,179	0,131	0,088	0,044

Tracer la courbe représentant A en fonction de C et déduire la pente de cette courbe. On prendra comme échelle pour les abscisses : 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et pour les ordonnées 1 cm pour $0,02$.

2. L'absorbance de l'eau de Dakin pris de ce flacon à la longueur d'onde $\lambda = 530\text{ nm}$ est égale à $0,14$.
 - a. Déduire la valeur expérimentale C_{exp} de la concentration molaire en permanganate de potassium.
 - b. Comparer ce résultat expérimental avec les données de l'étiquette mentionnée sur le flacon.

Exercice 2 : 6 points

Le carbotiryl est un élément qui absorbe les rayonnements électromagnétiques ultraviolets entre 300 et 400 nm et réémet ensuite cette énergie par fluorescence dans le visible entre 400 et 500 nm .

1. Lorsque l'on éclaire le carbotiryl avec une radiation ultraviolette à $\lambda_{\text{ex}} = 340\text{ nm}$, la molécule garde une énergie de $0,764\text{ eV}$ puis réémet une radiation de longueur d'onde λ_{em} plus grande.

Déterminer λ_{em} . A quel type de rayonnement correspond cette longueur d'onde ?

On donne : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et $1\text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

2. L'analyse Fluorimétrique d'une concentration $C = 10^{-6} \text{ M}$ d'un carbotiryl dans l'eau avec une intensité de la radiation excitatrice $I_0 = 2476$ et un chemin optique de 1 cm , donne une Absorbance $A = 0,15$.

- a. Calculer le coefficient d'extinction molaire de cette solution.
- b. Calculer le rendement quantique de fluorescence et la brillance sachant que l'intensité de la fluorescence $I_f = 920$ à la longueur d'onde d'émission.

Bonne Chance

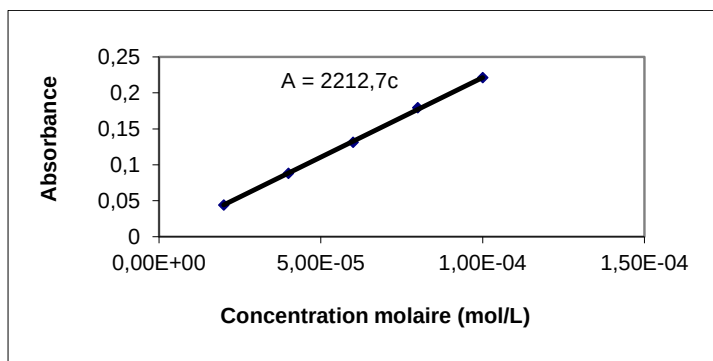
Corrigé

Questions de Cours :

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

Exercice 1 :

1. Courbe représentant A en fonction de C :



2. a. Valeur expérimentale C_{exp} de la concentration molaire en permanganate de potassium apporté de l'eau de Dakin : Par lecture graphique, pour $A = 0,14$, $C_{exp} = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Calcul de la concentration molaire C en permanganate de potassium de l'eau de Dakin :

D'après l'étiquette, la concentration massique en permanganate de potassium de l'eau de Dakin est $0,0010 \text{ g}$ pour 100 mL soit $C_m = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$.

La concentration molaire est : $C = \frac{C_m}{M(\text{KMnO}_4)} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{158} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. C'est pratiquement la même valeur.

Calcul de l'écart relatif : $\frac{|C_{exp} - C|}{C} = 0,016$ soit $1,6 \%$.

Exercice 2 :

1. L'énergie émise est : $E_{\text{émis}} = E_{\text{ex}} - E_{\text{ab}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{ex}}} - E_{\text{ab}} = 5,841 \cdot 10^{-19} - 1,2224 \cdot 10^{-19} = 4,6186 \cdot 10^{-19} =$
 $\frac{hc}{\lambda_{\text{émis}}}$

$\lambda_{\text{émis}} = hc / (4,6186 \cdot 10^{-19}) = 4,3 \cdot 10^{-7} = 430 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde appartient au spectre visible.

2. a. $\varepsilon = \frac{A}{I_f^C}$; AN : $\varepsilon = 0,15 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

b. $\emptyset = \frac{I_f^C}{I_{\text{ab}}} = 920 / (2476 - 920) = 0,591$

La brillance $B = \emptyset \cdot \varepsilon = 8,865 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Corrigé de l'Examen de : (Master 2: PIRM)
2025
Techniques expérimentales de Spectroscopie

Questions de Cours: (8 pts)

1. Les composantes de base d'un spectrophotomètre sont: (1,5)

- a. Source d'excitation b. Monochromateur (Réseau de diffraction, Lentilles)
c. Echantillon (cuvette) d. Détecteur e. Système de traitement de Signal

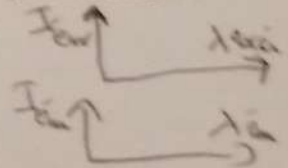
2. Les principales différences entre un dispositif de spectrophotomètre et un spectrofluorimètre sont diverses: (1,5)

- a. L'emplacement de l'échantillon: { dans un spectrophotomètre, il est parallèle
dans un spectrofluorimètre, il est perpendiculaire
b. Photons incidents: { sont de différentes longueurs d'onde dans un spectrophotomètre
sont monochromatiques dans un spectrofluorimètre
c. Nature de mesure: L'absorbance ou la transmittance dans un spectrophotomètre
L'intensité émise des photons dans un spectrofluorimètre

3. Il s'agit d'un spectre d'excitation et d'un spectre d'émission.

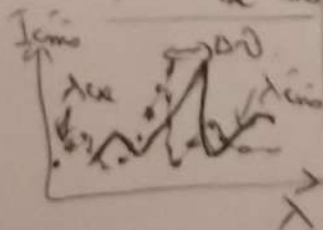
• Pour obtenir le spectre d'excitation, on fait varier la longueur d'ondes incidente et on mesure l'intensité émise pour chaque longueur d'onde incidente.

• Pour obtenir le spectre d'émission, on fixe la longueur d'onde incidente et on mesure l'intensité émise en fonction de $\lambda_{\text{émis}}$



4. Le décalage de Stokes est la différence entre le pic d'excitation et le pic d'émission qui est décalé vers la longueur d'onde plus grande: $\Delta\lambda = \lambda_{\text{émis}} - \lambda_{\text{exc}}$ (1,5)

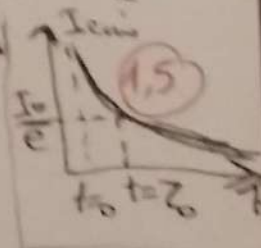
Il traduit la perte d'énergie due aux phénomènes non radiatifs.



5. Le déclin de fluorescence est un suivi de la diminution de l'intensité de fluorescence après avoir excité le matériau par une source pulsée.

Il est donné par: $I(t) = I_0 e^{-t/\tau_0}$

Entre les pulsations, on mesure le nombre de photons émis dans des intervalles de temps bien définis jusqu'à ce que ce nombre devienne très faible. (1/2)



Exercice 1: (6 pts)

1. la pente: $\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta C} = 0,0215 \cdot 10^5$ (1,5)

2. a. Pour $\lambda = 530 \text{ nm}$, $A = 0,14$: $\alpha = \frac{A}{C_{\text{exp}}} \Rightarrow C_{\text{exp}} = \frac{A}{\alpha}$; AN: $C_{\text{exp}} = 6,5 \text{ M} \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (1,5)

b. $V = 100 \text{ mL}$, $m = 0,001 \text{ g}$ et ce, d'après l'étiquette, d'où:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \quad \text{AN: } C = 6,3331 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (1)$$

On remarque que: $C_{\text{exp}} \simeq C$ (1)

Exercice 2: (6 pts)

1. $E_{\text{exc}} = E_{\text{émis}} + \Delta E_{\text{perdu}} \Rightarrow E_{\text{émis}} = E_{\text{exc}} - \Delta E_{\text{perdu}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{émis}}}$ (0,5)

$$E_{\text{exc}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{exc}}}; \quad \text{AN: } E_{\text{exc}} = 5,8411 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (0,5)$$

$$\Delta E_{\text{perdu}} = 0,764 \text{ eV} = 1,2224 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (0,5)$$

$$\lambda_{\text{émis}} = \frac{hc}{E_{\text{exc}} - \Delta E_{\text{perdu}}}; \quad \text{AN: } \lambda_{\text{émis}} = 430 \text{ nm}; \quad \text{c'est dans le visible.} \quad (0,5)$$

2. a. D'après la loi de Beer-Lambert: $A = \epsilon l c \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{l c}$ (0,5)

$$\text{AN: } \epsilon = 1,5 \cdot 10^5 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (0,5)$$

b. le rendement quantique ϕ_f : d'où:

$$I_f = k I_{\text{abs}} \phi_f = k \cdot 2,3 \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot \phi_f \Rightarrow \phi_f = \frac{I_f}{2,3 \cdot I_0 \cdot \epsilon \cdot c \cdot k} \quad (0,5)$$

$$\text{AN: } \phi_f \simeq 1 = 100\% \quad (0,5)$$

La Brilliance B : $B = \phi_f \cdot \epsilon$

$$\text{AN: } B \simeq 1,5 \cdot 10^5 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (0,5)$$