

EPREUVE : Méthodes spectroscopiques d'analyse

Durée : 2 h

Sans document ni calculatrice

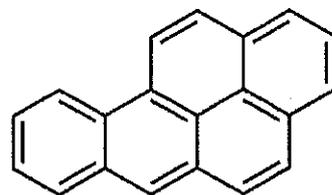
Pour l'ensemble des questions, vous veillerez à expliquer les phénomènes mis en jeu.

I- Transitions électroniques dans les molécules et les atomes (/7)

- 1- Expliquer l'origine du décalage entre longueur d'onde d'absorption, $\lambda_{\max \text{ abs}}$, et longueur d'onde d'émission, $\lambda_{\max \text{ em}}$, dans le cas de molécules. On pourra s'aider du diagramme d'énergie faisant apparaître l'état fondamental et le premier état excité.
- 2- Dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 2 Cl^- où bpy est le ligand 2,2'-bipyridine, quelle est la transition électronique responsable de l'absorption dans le visible ?
- 3- Au contraire, dans le cas d'atomes isolés, les longueurs d'ondes d'émission et d'absorption sont égales. Pourquoi?
- 4- Dans le cas du sodium, quelles sont les transitions électroniques observées en absorption atomique?

II- Dosage par fluorimétrie (/3)

Le 3,4-benzopyrène est un hydrocarbure aromatique dangereux, de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il peut être présent dans l'air pollué. Il est dosable par fluorimétrie, en solution dans l'acide sulfurique dilué. La longueur d'onde d'excitation est de 520 nm et l'intensité de fluorescence est mesurée à 548 nm.



On fait barboter 10 L d'air contaminé dans 10 mL d'acide sulfurique dilué. L'intensité de fluorescence de 1 mL de cette solution est de 33,3 (unité arbitraire). Deux standards, l'un contenant 0,75 μg et l'autre 1,25 μg de 3,4-benzopyrène par mL d'acide sulfurique dilué conduisent respectives pour 1 mL aux valeurs de 24,5 et 38,6 (même unité arbitraire). Dans les mêmes conditions de mesure, ce fluorimètre indique 3,5 (même unité arbitraire) pour un échantillon ne contenant pas de 3,4-benzopyrène.

Calculer la masse de 3,4-benzopyrène par litre d'air.

III- Mesure optique du dioxygène (/3)

Expliquer le principe de fonctionnement de la mesure optique du dioxygène utilisant une fibre optique.

IV- Analyse des NO_x dans l'atmosphère par chimiluminescence (/4)

- 1- Dans l'atmosphère à quelles molécules correspondent les NO_x?
- 2- Analyseur d'oxydes d'azote (NO_x)
 - a- donner les réactions impliquées dans le phénomène de chimiluminescence
 - b- expliquer le principe de la mesure
- 3- Donner la gamme de concentrations et l'application principale de cette technique d'analyse des NO_x.

V- XPS (/3)

- 1- Expliquer le principe de la spectroscopie de photoélectrons.
- 2- Quel paramètre numérique déduit-on des mesures de spectroscopie de photoélectrons dans le domaine des rayons X (XPS) ?
- 3- Pourquoi l'XPS permet d'identifier les constituants atomiques de la matière ?