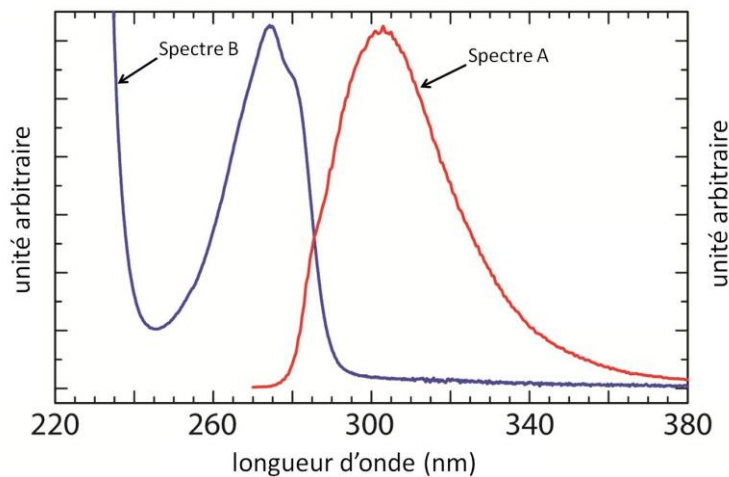


A) Spectroscopies d'absorption et d'émission de la tyrosine (5 points)

La tyrosine (en abrégé, Tyr ou Y) est l'un des vingt acides aminés participant à la synthèse des protéines. Son étude par spectroscopies d'absorption et par spectroscopie de fluorescence donne les spectres (A et B) typiques ci-dessous.



Questions générales

- A-1) Dans quel domaine spectral sont enregistrés ces deux spectres ?
- A-2) Attribuer chacun des spectres (A et B) à une technique (absorption et fluorescence) en justifiant précisément votre réponse.
- A-3) Indiquer le domaine de longueur d'onde d'excitation possible pour l'expérience de fluorescence. Expliquer.

Analyse quantitative au maximum d'absorption (λ_{max}) : dans une cellule de trajet optique $d=2$ cm, la transmittance d'une solution aqueuse de tyrosine de concentration $C=10^{-4}$ mol/l est de 56.0 %. Au λ_{max} ni le solvant ni la cellule ne présentent d'absorption.

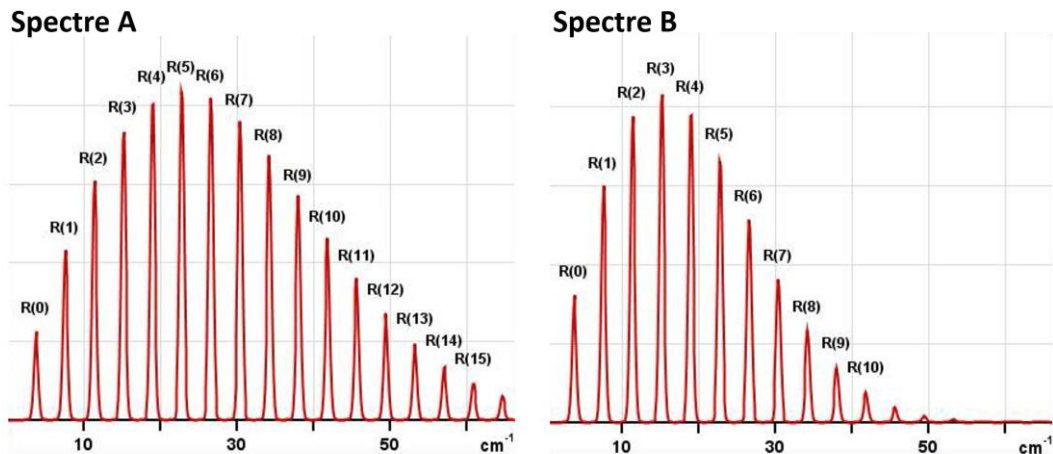
- A-4) Recalculer cette transmission dans le cas d'une cellule de trajet optique $d'=1$ cm.
- A-5) Calculer ϵ_{max} , le coefficient d'extinction molaire de la tyrosine au λ_{max} .
- A-6) En utilisant une cellule de trajet optique $d=2$ cm, le domaine de linéarité de la loi d'absorption correspond à des absorbances comprises entre 0.004 et 2.400. En déduire le domaine de concentrations correspondant.
- A-7) Dans les conditions de la question précédente ($d=2$ cm), un échantillon biologique présente une transmittance de 93.1 %. Calculer la concentration en tyrosine de cet échantillon.

B) Population des niveaux d'énergie (6 points)

La loi de distribution de Maxwell-Boltzmann permet de déterminer les populations relatives des niveaux d'énergies au sein d'un échantillon de molécules :
$$\frac{N_{J'}}{N_J} = \frac{G_{J'}}{G_J} \exp\left(-\frac{(E_{J'} - E_J)}{k_B T}\right)$$

ou N, G et E sont respectivement populations, dégénérescences et énergies des niveaux J et J' , k_B la constante de Boltzmann et T la température. Appliquée aux spectres de rotation pure, cette loi permet d'interpréter très simplement leurs allures et d'en extraire des informations. On rappelle notamment que l'énergie des niveaux de rotation s'exprime par $E_J = B J(J+1)$ et que chaque niveau d'énergie J est $(2J+1)$ fois dégénéré.

Deux spectres de rotation pure d'un même échantillon gazeux sont présentés ci-dessous. La seule différence est la température de cet échantillon au moment de la mesure :



- B-1) Expliquer ce que signifie la nomenclature des bandes R(x) : R(0), R(1), R(2), etc. et à quoi correspondent ces bandes (dessins bienvenus).
- B-2) La position des bandes dépend-elle de la température, oui/non ? Pourquoi ?
- B-3) Déterminer quel spectre correspond à une basse température et quel spectre correspond à une haute température. Expliquer.
- B-4) Développer une formule qui permet de relier la bande d'intensité maximale (soit la bande R(x) repérée par 'x') à la température de l'échantillon.

Application à l'analyse des spectres de rotation pure de la molécule CN

- B-5) Pour la molécule CN à température ambiante (300 K), la bande d'intensité maximale est R(10) alors que dans une flamme, le maximum correspond à R(27).
Calculer la température de cette flamme.
- B-6) Pour le radical CN présent dans un domaine du milieu interstellaire, on mesure pour les bandes de rotation pure R(0) et R(1) une intensité de 1.0 et 0.16, respectivement, et un espacement entre ces deux bandes de 7 cm^{-1} .
Calculer la température de ce milieu interstellaire.

C) Spectroscopies vibrationnelles (5 points)

La molécule de tétrachlorure de carbone $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ est étudiée par spectroscopie d'absorption IR et spectroscopie de diffusion Raman. Intéressons-nous aux deux modes de vibration de valence :

Mode	Type	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Dégénérescence	Absorption IR	Diffusion Raman
v1	élongation symétrique	460	1	inactif	actif
v3	élongation anti-symétrique	760	3	actif	actif

C-1) Justifier le caractère actif ou inactif de chacun de ces modes en absorption IR et en diffusion Raman.

C-2) Pourquoi la dégénérescence du mode v1 est-elle égale à 1 ?

C-3) En spectroscopie de diffusion Raman Stokes, quelle est la longueur d'onde absolue (en nm) diffusée par le mode v1 si la source est un laser hélium-néon émettant à 632 nm.

C-4) En spectroscopie de diffusion Raman anti-Stokes, quelle est la longueur d'onde absolue (en nm) diffusée par le mode v1 si la source est un laser hélium-néon émettant à 632 nm.

C-5) En appliquant la formule de la fréquence de vibration du modèle de l'oscillateur harmonique au mode v3 (soit une liaison C – Cl), estimer le nombre d'onde attendu pour ce mode pour la molécule isotopique $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$.

D) Technologies en spectroscopies moléculaires (4 points)

Nous avons étudié l'utilisation de l'interférométrie en spectroscopie infrarouge. Par contre, dans les spectroscopies électroniques, soit dans le domaine de l'UV-Visible, nous n'avons envisagé l'analyse spectrale qu'à l'aide de monochromateurs.

Un étudiant m'a un jour posé la question suivante : « est-ce qu'on peut utiliser l'interférométrie en spectroscopies électroniques, UV-Visible et fluorescence » ?

Rassemblez toutes vos connaissances et apportez une réponse complète et cohérente aux divers aspects de cette très bonne question...

Données numériques :

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$N_{\text{Avogadro}} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ /mole}$$