

# Absorption, émission et diffusion. Manipulation imposée - Diagramme binaire durène-phénanthrène

Présentée par Lise Boutenègre

Corrigée par Cyrille Monnereau (DC : Madleen Rivat)

## Plan

### Introduction

-Manipe du coucher de soleil

### I/ Caractérisation d'une molécule organique fluorescente, l'anthracène

-traitement, point de fusion, présentation de CCM de spectre d'absorption et d'émission réalisé en préparation, calcul du rendement quantique de lum

### II/ Caractérisation d'une nanoparticule d'or

-Dilution d'un brut réactionnel, manipe d'absorption UV-vis et discussion

## Manipe imposée : diagramme binaire durene/phenanthrene

### Général

La leçon présentée par Lise a convaincu les deux examinateurs. Le sujet tel que défini par le titre du montage laissait peu de place à l'ambiguïté, et Lise a donc choisi d'illustrer, de manière équilibrée, ces trois aspects. Le choix, dans ce contexte, de ne pas avoir retenu un plan exclusivement thématique (de type I/Absorption II/Emission III/Diffusion), mais de se focaliser sur l'aspect caractérisation (D'une molécule organique, en partie I, et d'une nanoparticule métallique en partie II) était assez avisé, en particulier au vu du rattachement du montage au thème « caractérisations structurales en chimie »).

Ceci a par ailleurs permis de varier un peu les gestes manipulateurs, avec le traitement et la caractérisation d'une molécule organique fluorescente, l'accent étant bien évidemment mis sur l'exploitation des données spectrales (discussion sur la symétrie absorption/émission et sur la notion de structure vibronique de bande), la dilution de solutions concentrées avec la verrerie appropriée, et bien évidemment une utilisation des spectromètres ouvrant des possibilités de discussion sur les divers points techniques et pratiques des mesures elles-mêmes (nature des sources, nécessité de réaliser un blanc, géométries comparées du fluorimètre et du spectrophotomètre UV-vis, choix des longueurs d'onde d'excitation et de la gamme d'émission, etc...)

### Par Manipe

La leçon a commencé, une fois l'introduction achevée, par une manipe que l'on qualifiera de préparatoire et illustrative : l'expérience du coucher de soleil par réalisation d'une suspension colloïdale de soufre par acidification d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. C'était à la fois pédagogique (on comprend par cela la notion de lumière transmise, absorbée, diffusée, à la base des théories optiques et spectroscopiques) et utile car, en l'absence d'envoi de la DLS au concours, la seule « caractérisation » possible (ou disons relativement détaillée, dans le sens où l'on y discute des théories de Rayleigh et de Mie et de la dépendance du phénomène à la longueur d'onde) du

phénomène de diffusion, qui constitue aussi une bonne accroche « du quotidien » de la problématiques... à condition d'avoir bien en tête POURQUOI ce phénomène est justement observé au coucher du soleil

La partie sur l'antracène a souffert de plusieurs petits problèmes techniques (au moment de l'essorage et du lavage, puis (en préparation) au moment du calcul du rendement quantique « plombé » a priori par une mauvaise ligne de base : l'absorbance réelle à la longueur d'onde utilisée (tirée du protocole publié, mais pas idéale) étant sous-estimée, ceci a conduit à une forte sur-estimation du rdt quantique mesuré, supérieure à 1 !! Au moins cette erreur a-t-elle donné lieu à une discussion intéressante sur l'absurdité de la valeur (pourquoi *généralement* un rendement quantique photochimique ne peut être supérieur à 1, par définition) l'origine des erreurs et la nature parfois incertaine/imparfaite des protocoles publiés, ce qui était en fin de compte l'essentiel dans le cadre d'un montage.

Enfin la dernière partie a mis en œuvre des nanoparticules d'or synthétisées par la méthode de Türkévitch, dont la taille varie en fonction de la quantité de surfactant utilisée (le rapport S/V diminuant quand le diamètre de la NP augmente, les particules seront plus grosses si on les prive de surfactant, et « limite » donc la surface stable disponible). Des dilutions de brut réactionnel ont permis de réaliser des spectres de transmission, illustrant ainsi le concept de résonance plasmon (responsable de l'absorption et donc de la couleur de la NP) et une certaine contribution de processus diffusifs (de mémoire pas forcément très apparent ici, il aurait fallu commencer l'acquisition à des longueurs d'onde plus proche de l'infra-rouge). La comparaison avec une tabulation de la fonction  $\lambda_{\text{mas}} = f(\text{diamètre})$  permet d'estimer une taille approximative pour chacun des systèmes synthétisés (et un système synthétisé, puis déstabilisé par addition de sel). C'est donc une méthode de caractérisation et un choix de manipe très pertinent.

Enfin la manipe imposée portait sur la réalisation d'un digramme binaire solide/liquide d'un mélange phénanthrène/durène immiscibles à l'état solide et parfaitement miscibles à l'état liquide.

Le principe de la manipulation et son intérêt pédagogique (illustration pratique de notions vues en cours de thermodynamique, par une manipulation de principe simple, permettant de comprendre comment ces diagrammes sont réalisés) ont bien été discutés, ainsi que les différents états (en particulier le liquidus, mélange des composés A solide dans A+B liquide ou B solide dans A+B liquide) et les observations collectées lors du refroidissement. Les refroidissements réalisés en préparation avaient permis de montrer les ruptures de pente caractéristiques des transitions de phase (même si de manière imparfaite), et le choix de présenter en montage la composition qui avait donné en préparation un résultat peu concluant (avec l'argument « on va essayer de faire mieux ») était à la fois courageux, pertinent et risqué ! de fait la manipe présentée n'a pas été plus concluante, mais a permis d'engendrer une discussion intéressante sur l'origine du problème (position du thermomètre, refroidissement trop rapide). Une piste serait, plutôt que de retirer le mélange du bain chauffant, de couper le chauffage. Si le bain est constitué d'eau, le refroidissement devrait être assez rapide pour permettre l'observation, et suffisamment lent pour éviter les problèmes rencontrés lors de la manipe (« coalescence » des différents processus normalement successifs).

### Points divers

-Bien aller au bout de la discussion dans l'expérience du « coucher de soleil » (et donc : pourquoi coucher de soleil ?). Mettre une lentille et un prisme en sortie peut aider à bien montrer le fait que la

lumière blanche est composée d'une superposition de toutes les longueurs d'ondes du visible (pour faire simple) et vraiment montrer clairement sur l'écran quelles longueurs d'onde sont soustraites

-pour l'essorage de l'antracène, le büchner est risqué !! on peut filtrer tout bêtement dans un entonnoir avec papier filtre, afin de perdre le moins de matière

-le lavage à l'éthanol ne vise pas tant à éliminer des impuretés qu'à éliminer l'eau interstitielle contenue dans l'antracène solide suite à l'essorage

-ne pas hésiter à corriger la ligne de base des spectres UV si vous voyez qu'elle démarre ou passe en dessous de zéro (ou inversement, reste plate mais au dessus de zéro alors même que l'on est à une longueur d'onde où le composé n'absorbe pas

-bien définir ce qu'on appelle rdt quantique de manière générale, ou rdt quantique de luminescence en particulier (nombre de photons émis/ nombre de photons absorbés)

-C'est une très bonne chose de discuter les spectres d'absorption et d'émission sur la base d'un diagramme de Jablonski, mais il est important de maîtriser tous les termes (états électroniques, surfaces d'énergie potentielles, niveaux vibrationnels, transition de Frank Condon, progression vibronique, etc..)

-La voie de synthèse de NP Au par réduction NaBH<sub>4</sub> avec surfactant thiol est la méthode de Brust

-Le fait de faire une dilution avec du matériel de précision est intéressant d'un point de vue pratique, mais dire qu'on le fait « parce que c'est écrit dans le protocole » est décevant. Dites que des spectres réalisés en préparation ont montré que l'absorbance était trop élevée (>>1) et qu'on décide donc de diluer d'un facteur 10.

-Pour les manipes de synthèse des NP d'or, la diffusion peut être caractérisée avec un pointeur laser, en faisant traverser la suspension par le faisceau : si le faisceau est visible, il y a diffusion.

A Lyon, le 11/01/22

Cyrille Monnereau