

## ÉPREUVE DE CONTRÔLE EN COURS DE SEMESTRE

18 MAI 2015

## CORRIGÉ

**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **1 heure 30 min.**
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 10.**
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et rempli le questionnaire d'évaluation de cours.
- En dehors du matériel d'écriture normal et d'éventuelles feuilles de brouillon vierges, aucun matériel auxiliaire (formulaire, photocopié, livre, appareil électronique, ...) n'est autorisé.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** prévus à cet effet (au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant).
- Les **feuilles de brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- **Les explications données en réponse doivent être intelligibles** et permettre au correcteur d'apprécier le degré de compréhension de leur auteur. Cependant, l'épreuve n'est pas un exercice de dissertation. Le texte peut donc être rédigé en style télégraphique.
- Le nombre de points maximum attribué à chaque question est indiqué. **Le total des points de l'épreuve est de 80.** La note sera calculée sur la base d'un barème fédéral linéaire. Le seuil de la note 4 correspond (après arrondi) à l'obtention d'un minimum de 44 points.

**Question 1** [ 3 points ]

Trois molécules d'une même famille sont toutes caractérisées par une transition de type transfert de charge  $\pi-\pi^*$ , entièrement permise, mais diffèrent par la distance conceptuelle  $R$  sur laquelle s'opère le déplacement d'une charge élémentaire lors de la transition.

Exprimer la relation existant entre la distance  $R$  et la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  du maximum de la bande d'absorption des molécules.

Transition entièrement permise  $\Rightarrow$  force oscillatrice  $f = 1$

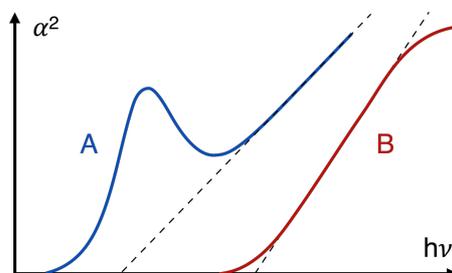
$$f \propto \bar{\nu}_{max} \cdot \mathcal{M}^2 \Rightarrow \frac{1}{\nu_{max}} \propto \mathcal{M}^2$$

$$\lambda_{max} = \frac{1}{\nu_{max}} \Rightarrow \lambda_{max} \propto \mathcal{M}^2$$

$$\mathcal{M} = R \cdot q \Rightarrow \lambda_{max} \propto (R \cdot q)^2 \Rightarrow \underline{\lambda_{max} \propto R^2}$$

**Question 2** [ 5 points ]

Les spectres d'absorption de deux matériaux semi-conducteurs massifs A et B sont représentés ci-dessous.



- a) De quel type sont les transitions électroniques intrinsèques caractérisant les deux solides ? Justifier la réponse.

Transition permise directe:  $\alpha \propto \sqrt{(h\nu - E_g)} \Rightarrow \alpha^2 \propto h\nu$

Transition permise indirecte:  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \Rightarrow \sqrt{\alpha} \propto h\nu$

Dans les deux cas A et B, la linéarité de la fonction  $\alpha^2 = f(h\nu)$  indique que l'absorption intrinsèque procède d'une transition permise directe.

- b) Expliquer la variation de forme entre les deux spectres et indiquer quelles propriétés des deux semi-conducteurs sont responsables de cette différence d'aspect.

Pour le solide A, la bande d'absorption apparaît à une énergie inférieure à  $E_g$ .  
 Cette bande est typique d'une absorption par un exciton (cf. figure slide 55 du cours).  
 La bande excitonique n'est pas observée pour le semi-conducteur B, indiquant que l'énergie de liaison électron-trou  $E_x$  dans l'exciton est trop faible dans ce cas.  
 L'énergie de liaison  $E_x$  dépend de la constante diélectrique  $\epsilon$  du solide et de la masse efficace réduite  $m^*$  des électrons et des trous :  $E_x \propto m^* / \epsilon^2$ .  
 La constante diélectrique du matériau B semble donc plus élevée que pour le solide A.

### Question 3 [ 6 points ]

Le spectre d'absorption d'une solution de benzophénone possède deux bandes dont les maxima respectifs sont situés aux longueurs d'onde  $\lambda = 254$  nm et  $\lambda = 338$  nm.

- a) A quels types de transition correspondent les deux bandes d'absorption ?

Le chromophore carbonyle de la benzophénone est caractérisé par des transitions de types  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ .  
 La transition  $\pi-\pi^*$  est celle de plus haute énergie. Elle doit prendre place à la longueur d'onde la plus courte à  $\lambda_{\max} = 254$  nm.  
 La transition  $n-\pi^*$  est celle de plus basse énergie et doit donc apparaître à  $\lambda_{\max} = 338$  nm.

- b) Estimer l'ordre de grandeur des forces oscillatrices des deux bandes respectives et des coefficients d'extinction molaires typiquement attendus pour les deux maxima. Justifier les réponses.

La transition  $\pi-\pi^*$  est permise par la règle de sélection de symétrie. Sa force oscillatrice  $f \approx 1$   
 $\Rightarrow \epsilon_{\max} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .  
 Au contraire, la transition  $n-\pi^*$  est interdite par cette même règle de sélection  $\Rightarrow f \approx 2 \cdot 10^{-4}$   
 $\Rightarrow \epsilon_{\max} \approx 10 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

**Question 4** [ 5 points ]

En s'aidant d'un schéma énergétique, expliquer le phénomène de *solvatochromisme* pour un chromophore caractérisé par une transition de type  $n-\pi^*$ .

L'état fondamental du chromophore carbonyle est plus polaire que l'état excité  $n-\pi^*$ .  
 Dans un solvant polaire, la HOMO sera stabilisée et donc son niveau énergétique abaissé.  
 Cet effet est plus faible pour la LUMO  $n-\pi^*$ . Le schéma ci-dessous montre, que l'on doit donc attendre un déplacement hypsochrome (vers les longueurs d'onde plus courtes) du spectre d'absorption dans un solvant polaire par rapport à un solvant apolaire.

**Question 5** [ 6 points ]

Dessiner le diagramme de Jablonski pour un chromophore organique typique en y incluant de manière explicite toutes les voies de désactivation des états excités électroniques.

Relaxation vibrationnelle (RV) - Conversion interne (CI) - Croisement inter-systèmes (CIS)

**Question 6** [ 5 points ]

L'énergie d'excitation de la molécule de naphthalène en solution dans l'isopropanol, indiquée par le seuil de sa bande d'absorption dans l'UV, est de 4.4 eV. L'énergie d'excitation de l'état excité triplet de la même molécule, déduit du spectre de phosphorescence, s'établit pour sa part à 2.3 eV.

- a) Nommer et décrire aussi complètement que possible le phénomène à l'origine de cette différence d'énergie.

Le phénomène est appelé correlation de spin.

Dans le cas d'un état fondamental singulet ( $S_0$ ), le croisement inter-système ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) produit un état excité triplet ( $T_1$ ) d'énergie plus basse que celle de l'état excité singulet ( $S_1$ ).

Cet abaissement de l'énergie du triplet est dû à la répulsion magnétique des deux électrons de même spin portés respectivement par la HOMO et la LUMO. La répulsion force les électrons à adopter une configuration plus distante. Le moment dipolaire de transition  $\mathcal{M}$  augmente, entraînant une diminution de l'énergie d'excitation  $\bar{\nu}_{\max}$ .

- b) Les mêmes mesures effectuées avec une solution de benzophénone aboutissent à des valeurs d'énergie d'excitation respectivement de 2.9 eV et de 2.5 eV. Expliquer la différence de comportement par rapport au cas du naphthalène.

L'effet de corrélation de spin est d'autant plus important pour une transition où la HOMO et la LUMO occupent un même espace. Les deux électrons de même spin interagissent alors fortement. C'est le cas en particulier d'une transition  $\pi - \pi^*$  caractérisant le naphthalène.

Dans le cas de la benzophénone, la transition est de type  $n - \pi^*$ . L'électron resté dans l'orbitale n interagit plus faiblement avec l'électron promu dans l'orbitale  $\pi^*$  plus éloignée. La corrélation de spin est plus faible et l'abaissement de l'énergie de l'état triplet reste plus modeste.

**Question 7** [ 3 points ]

A quelles distances intermoléculaires prennent typiquement place des transferts d'énergie se produisant respectivement selon les mécanismes radiatif, de Förster et de Dexter ?

Le transfert d'énergie radiatif n'est pas limité par la distance séparant le donneur de l'accepteur.

Le mécanisme de Dexter d'échange d'électron se produit à une distance typiquement de 3-5 Å.

Le mécanisme de Förster (interaction dipole-dipole) prend place sur 1-13 nm.

**Question 8** [ 8 points ]

On mesure par la méthode de comptage de photons un temps de vie de l'état excité d'un complexe de Ru<sup>II</sup> en solution dans l'eau saturée en air  $\tau_1 = 100$  ns. Lorsqu'on dégaze soigneusement la solution, ce temps de vie augmente jusqu'à une valeur  $\tau_2 = 500$  ns.

- a) Comment peut-on expliquer ce phénomène et quelles conclusions peut-on en tirer sur les propriétés de l'état excité du complexe ?

Le temps de vie de l'état excité du complexe s'abaisse de  $\tau = 500$  ns à 100 ns en présence du dioxygène de l'air. O<sub>2</sub> agit donc comme quencheur.

Comme  $\tau$  est très grand, on peut conclure que la désactivation radiative du complexe est certainement interdite. L'état excité du complexe est donc probablement un triplet.

Son quenching par <sup>3</sup>O<sub>2</sub> doit aboutir à la production d'oxygène singulet <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

- b) Si l'on admet que la cinétique d'extinction (quenching) de l'état excité en présence de dioxygène est contrôlée par la diffusion, quelle serait la concentration approximative de O<sub>2</sub> dans la solution saturée en air ?

En l'absence de quencheur (solution dégazée) :  $\tau_2 = \frac{1}{\sum_i k_i}$

En présence de quencheur (solution aérée) :  $\tau_1 = \frac{1}{\sum_i k_i + k_q \cdot [Q]}$

$$\Rightarrow k_q \cdot [Q] = \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{10^{-7} \text{ s}} - \frac{1}{5 \cdot 10^{-7} \text{ s}} = 10^7 - 2 \cdot 10^6 = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_q = k_{diff} = 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow [\text{O}_2] = [Q] = \frac{8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}}{10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \underline{8 \cdot 10^{-4} \text{ M}}$$

**Question 9** [ 10 points ]

Le colorant cyanine Cy3 ( $\Delta E_{0,0} = 2.4$  eV) est utilisé comme photo-initiateur rédox dans un procédé photo-lithographique en conjonction avec de la *N*-phénylglycine (NPG), agissant comme donneur d'électron, et des cations MCP<sup>+</sup> servant d'accepteur.

Les potentiels standard d'oxydation  $\phi^0$  par rapport à l'électrode standard au calomel (SCE) des trois participants sont donnés ci-dessous.

$$\begin{aligned}\phi^0(\text{Cy3}^+/\text{Cy3}) &= +1.63 \text{ V/SCE} \\ \phi^0(\text{NPG}^+/\text{NPG}) &= +0.25 \text{ V/SCE} \\ \phi^0(\text{MCP}^+/\text{MCP}) &= -0.65 \text{ V/SCE}.\end{aligned}$$

Ecrire toutes les réactions de transfert d'électron impliquant Cy3, NPG et/ou MCP<sup>+</sup>, résultant de l'excitation du colorant sous illumination, ainsi que les réactions de transfert d'électron inverse. Dessiner un schéma des niveaux énergétiques impliqués et calculer pour chacune des réactions la valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G_r^0$  [eV] correspondante.

Voir schéma énergétique au verso.

$$\begin{aligned}\phi^0(\text{CY3}^+/\text{CY3}^*) &= \phi^0(\text{CY3}^+/\text{CY3}) - \Delta E_{0,0} / \mathcal{F} = +1.63 \text{ V} - 2.40 \text{ V} = -0.77 \text{ V/SCE} \\ \phi^0(\text{CY3}/\text{CY3}^-) &= \phi^0(\text{CY3}^+/\text{CY3}^*) + 0.35 \text{ V} = -0.77 \text{ V} + 0.35 \text{ V} = -0.42 \text{ V/SCE} \\ \phi^0(\text{CY3}^*/\text{CY3}^-) &= \phi^0(\text{CY3}^*/\text{CY3}^-) + \Delta E_{0,0} / \mathcal{F} = -0.42 \text{ V} + 2.40 \text{ V} = +1.98 \text{ V/SCE}.\end{aligned}$$

Quenching oxydatif:  $\text{S}^* + \text{A} \rightarrow \text{S}^+ + \text{A}^-$      $\text{CY3}^* + \text{MCP}^+ \rightarrow \text{CY3}^+ + \text{MCP} \cdot$

$$\Delta G^0 = -n \cdot \Delta \phi^0 \cdot \mathcal{F} = -(\phi_{\text{final}}^0 - \phi_{\text{initial}}^0) \cdot \mathcal{F} \quad (\text{un seul électron échangé} \Rightarrow n = 1)$$

$$\Delta G_{-o}^0 = -\{ \phi^0(\text{MCP}^+/\text{MCP}) - \phi^0(\text{CY3}^+/\text{CY3}^*) \} \cdot \mathcal{F} = -(-0.65 + 0.77) \cdot \mathcal{F} = \underline{-0.12 \text{ eV}}.$$

Transfert d'électron en retour (recombinaison de charges) :  $\text{CY3}^+ + \text{MCP} \cdot \rightarrow \text{CY3} + \text{MCP}^+$

$$\Delta G_{-o}^0 (\text{recombinaison}) = -\Delta E_{0,0} - \Delta G_{-o}^0 = -2.4 \text{ eV} + 0.12 \text{ eV} = \underline{-2.28 \text{ eV}}.$$

Quenching réductif:  $\text{S}^* + \text{D} \rightarrow \text{S}^- + \text{D}^+$      $\text{CY3}^* + \text{NPG} \rightarrow \text{CY3}^- + \text{NPG}^+$

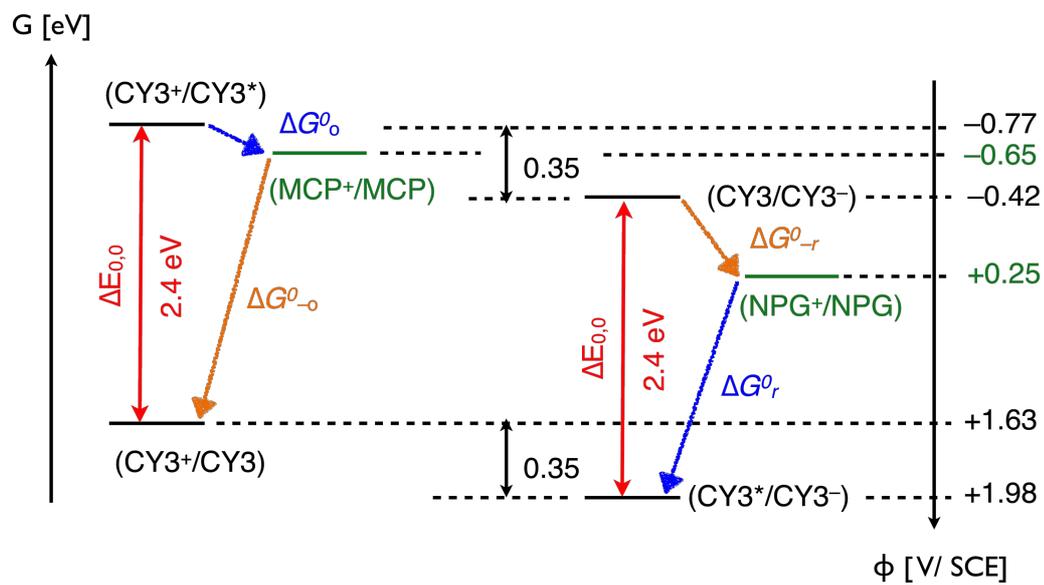
$$\Delta G_r^0 = -(\phi_f^0 - \phi_i^0) \cdot \mathcal{F} = -\{ \phi^0(\text{CY3}^*/\text{CY3}^-) - \phi^0(\text{NPG}^+/\text{NPG}) - \} \cdot \mathcal{F}$$

$$\Delta G_r^0 = -(1.98 - 0.25) \cdot \mathcal{F} = \underline{-1.73 \text{ eV}}.$$

Transfert d'électron en retour (recombinaison de charges) :  $\text{CY3}^- + \text{NPG}^+ \rightarrow \text{CY3} + \text{NPG}$

$$\Delta G_{-r}^0 (\text{recombinaison}) = -\Delta E_{0,0} - \Delta G_r^0 = -2.4 \text{ eV} + 1.73 \text{ eV} = \underline{-0.67 \text{ eV}}.$$

On vérifie que toutes les valeurs de  $\Delta G^0$  sont bien négatives (processus spontanés).



**NB:** L'énoncé de la question 9 est mot pour mot celui de l'exercice E1 mis en ligne 3 semaines avant l'examen.

**Question 10** [ 6 points ]

Discuter la photochimie du chromophore carbonyle. Indiquer le type de transition électronique impliquée et comparer la réactivité de l'état excité à celle de l'état fondamental. Donner un exemple de réaction photochimique prenant place à partir de l'état triplet du chromophore.

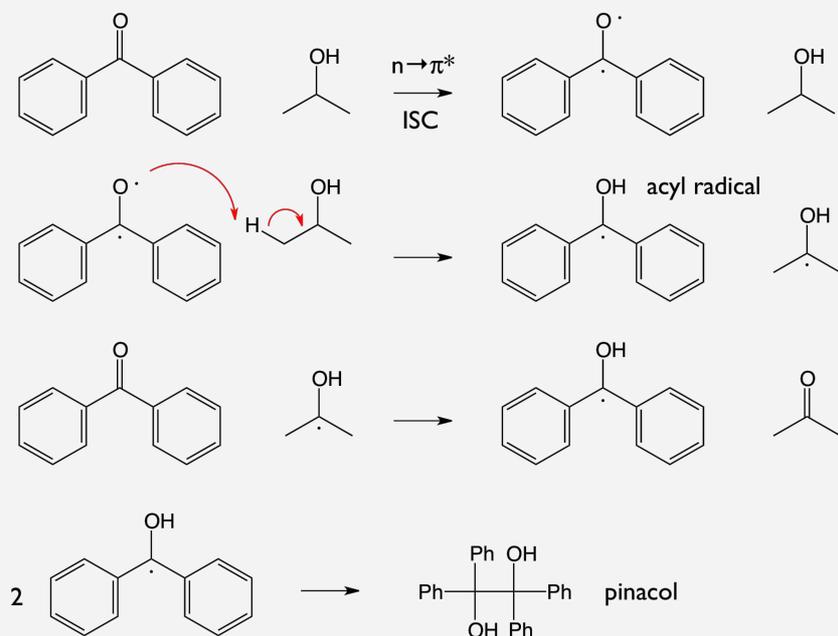
Dans l'état fondamental, le groupe fonctionnel C=O est polarisé, avec une forte densité électronique portée par l'atome d'oxygène. L'atome C dans ces conditions est électrophile et est sujet à attaque nucléophile.

L'état excité ( $n, \pi^*$ ) du chromophore est moins polaire. L'atome de C acquiert de la densité électronique, qui en fait un nucléophile. La réactivité est donc inversée par rapport à l'état fondamental.

Dans l'état excité ( $n, \pi^*$ ) triplet, l'effet de corrélation de spin tend à écarter l'électron promu dans l'orbitale  $\pi^*$  et celui resté dans l'orbitale  $n$  localisée sur l'atome C. Une configuration proche d'un di-radical  $\cdot\text{O}=\text{C}\cdot$  est ainsi obtenue.

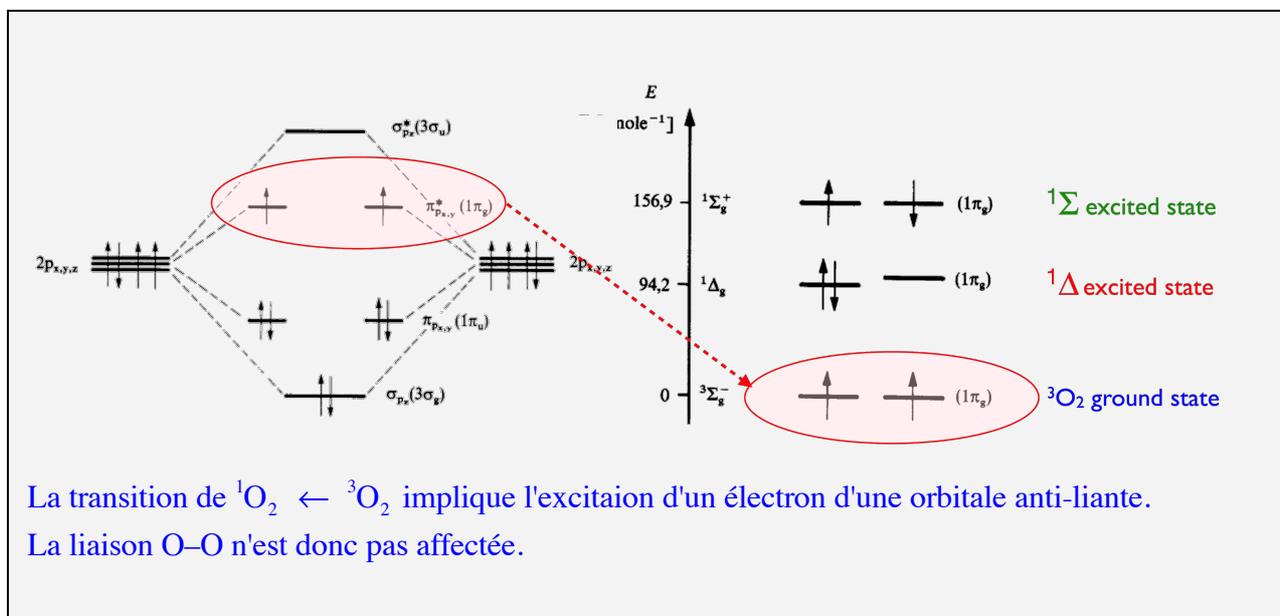
Les réactions photochimiques du chromophore carbonyle incluent des cycloadditions sur des éthènes, des diènes et des éthyènes, des scissions homolytiques en position  $\alpha$ , des réactions d'abstraction d'hydrogène intermoléculaires et intra-moléculaires (Norrish type 2)...

Exemple: pinacolisation de la benzophénone



**Question 11** [ 6 points ]

Etablir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dioxygène. Représenter la structure électronique de  $O_2$  dans son état fondamental, ainsi que dans ses deux premiers états excités  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$ . Pourquoi la distance interatomique O–O ne varie pas lors de l'excitation de la molécule dans un état électronique singulet ?

**Question 12** [ 10 points ]

Le temps de vie de l'état excité  $^1\Delta_g$  de la molécule de dioxygène en phase gazeuse et en solution dans  $CCl_4$ , l'eau lourde ( $D_2O$ ) et  $H_2O$  est respectivement de  $\tau = 3 \cdot 10^9 \mu s$ ,  $3 \cdot 10^4 \mu s$ ,  $100 \mu s$  et  $5 \mu s$ .

a) Expliquer ces différences importantes en faisant référence aux différentes voies de désactivation possibles de l'état excité.

Il existe deux voies de désactivation de l'état excité singulet  $^1\Delta_g$  de  $O_2$  :

- 1) Désactivation radiative (phosphorescence, interdite par la règle de sélection de spin).
- 2) Croisement inter-systèmes inverse (équivalent au retournement d'un spin, suivi d'une désactivation vibrationnelle).

En phase gazeuse à basse pression, la désactivation vibrationnelle de 94 kJ/mol par collision intermoléculaire est pratiquement impossible. La seule voie de désactivation est donc la phosphorescence. Cette transition interdite est peu probable, aboutissant à un temps de vie de l'état excité exceptionnellement long de  $\tau_r^0 = 3 \cdot 10^3 s$ .

Dans un solvant, la désactivation vibrationnelle se produit par collision des molécules  $O_2$  avec celle du solvant et transfert d'énergie vibrationnelle. Plus les molécules de solvant possèdent des modes vibrationnels de haute énergie et plus rapide sera le transfert. Le temps de vie de  $^1O_2$  diminue dans la séquence  $CCl_4 > D_2O > H_2O$ .

b) Calculer le rendement quantique de phosphorescence  $\Phi_p$  de  $^1O_2$  dans  $D_2O$ .

$$\Phi_p = \frac{k_r^0}{k_r^0 + k_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_r^0} = \frac{10^2}{3 \cdot 10^9} = \frac{1}{3} 10^{-7} \approx \underline{3 \cdot 10^{-8}}.$$

**Question 13** [ 7 points ]

Etablir une liste des différentes stratégies visant à minimiser la photo-dégradation des polymères. Donner pour chacune de ces stratégies un exemple de stabilisateur communément employé comme additif dans les polymères commerciaux (les structures chimiques complètes ne sont pas nécessaires : indiquer la famille de molécules à laquelle le stabilisateur appartient ou les groupes fonctionnels importants qu'il possède).

1) Protéger le polymère de la lumière par un écran opaque

Exemple: incorporation de pigments dans la masse du polymère, tels que noir de carbone,  $Fe_2O_3$ , alumino-silicates, ZnO,  $TiO_2$ , ...

2) Protéger le polymère de la lumière UV en y incorporant un absorbeur UV

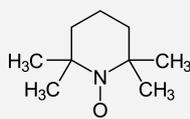
Exemple: l'absorbeur irradié doit produire un état excité de très courte durée de vie pour éviter toute activité photochimique. Les salicylates et autres molécules formant des ponts hydrogènes intramoléculaires sont de bons exemples de tels absorbeurs.

3) Quencher les états excités produits par la lumière UV absorbée par les impuretés (groupes carbonyles) présentes dans le polymère.

Exemple: Quencheurs à base de complexe de nickel en particulier.

4) Catalyseurs pour la décomposition des peroxydes et hydro-peroxydes et terminaison des réactions radicalaires en chaîne.

Exemple: HALS aboutit à la production in-situ de radicaux nitroxyl (TEMPO).



# Barème de notes

Total : **70**

Seuil : **42 (60%)**

Arrondi : **0.5 (arith)**

Pas : **1**

NB: Total des points de l'épreuve: 80.

Barème établi sur 70 points (10 points de bonus)

Points	Note	Points	Note	Points	Note	Points	Note
70	<b>6</b>	69	<b>6</b>	68	<b>6</b>	67	<b>6</b>
66	<b>5.5</b>	65	<b>5.5</b>	64	<b>5.5</b>	63	<b>5.5</b>
62	<b>5.5</b>	61	<b>5.5</b>	60	<b>5.5</b>	59	<b>5</b>
58	<b>5</b>	57	<b>5</b>	56	<b>5</b>	55	<b>5</b>
54	<b>5</b>	53	<b>5</b>	52	<b>4.5</b>	51	<b>4.5</b>
50	<b>4.5</b>	49	<b>4.5</b>	48	<b>4.5</b>	47	<b>4.5</b>
46	<b>4.5</b>	45	<b>4</b>	44	<b>4</b>	43	<b>4</b>
42	<b>4</b>	41	<b>4</b>	40	<b>4</b>	39	<b>4</b>
38	<b>3.5</b>	37	<b>3.5</b>	36	<b>3.5</b>	35	<b>3.5</b>
34	<b>3.5</b>	33	<b>3.5</b>	32	<b>3.5</b>	31	<b>3</b>
30	<b>3</b>	29	<b>3</b>	28	<b>3</b>	27	<b>3</b>
26	<b>3</b>	25	<b>3</b>	24	<b>2.5</b>	23	<b>2.5</b>
22	<b>2.5</b>	21	<b>2.5</b>	20	<b>2.5</b>	19	<b>2.5</b>
18	<b>2.5</b>	17	<b>2</b>	16	<b>2</b>	15	<b>2</b>
14	<b>2</b>	13	<b>2</b>	12	<b>2</b>	11	<b>2</b>
10	<b>1.5</b>	9	<b>1.5</b>	8	<b>1.5</b>	7	<b>1.5</b>
6	<b>1.5</b>	5	<b>1.5</b>	4	<b>1.5</b>	3	<b>1</b>
2	<b>1</b>	1	<b>1</b>	0	<b>1</b>		