

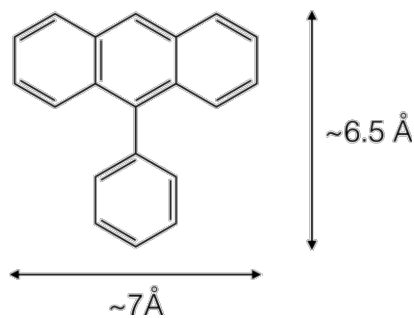
## CORRIGÉ – SÉRIE A

### A.1.

a) Section efficace d'absorption de la lumière :

$$\sigma = \frac{\varepsilon \cdot \ln(10)}{\mathcal{N}_A} = 3.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 = \underline{3.8 \text{ \AA}^2}$$

b) La section efficace d'absorption  $\sigma$  ne peut pas être supérieure à la section géométrique moyenne  $\bar{S}$  de la molécule. Une masse molaire  $M = 260 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspond grossièrement à 4 cycles aromatiques. Le 9-phenyl-anthracène constitue un exemple d'une telle molécule.



L'aire représentée par la molécule à plat est d'environ  $S \approx 25 \text{ \AA}^2$ . En solution, cependant, la molécule se présente sous tous les angles. En tenant compte d'un facteur d'aspect moyen estimé à  $f_a \approx 0.3$ , la section géométrique moyenne devrait être  $\bar{S} = S \cdot f_a \approx 8 \text{ \AA}^2$ .

$$\sigma = \frac{\varepsilon \cdot \ln(10)}{\mathcal{N}_A} < \bar{S} \Rightarrow \varepsilon < \frac{\bar{S} \cdot \mathcal{N}_A}{\ln(10)} = \frac{8 \times 10^{-16} \cdot 6.02 \times 10^{23}}{2.303}$$

$$\varepsilon < 2.1 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \Rightarrow \underline{\varepsilon < 2.1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

### A.2.

Hypothèse: Dans une couche mono-moléculaire, les molécules de section  $S$  sont serrées les unes contre les autres à plat, sans espace libre entre elles.

a) Probabilité d'absorption:  $\frac{-dI}{I_0} = \frac{\sigma}{S} = \frac{3.8 \text{ \AA}^2}{25 \text{ \AA}^2} = 0.15$

$$\Rightarrow \text{Absorbance } \mathcal{A} = 0.15 \Rightarrow \text{Transmittance } T = 1 - \mathcal{A} = 0.85$$

$$\text{Absorbance } A = -\log(T) = \underline{7.2 \times 10^{-2}}$$

b) L'épaisseur de la couche monomoléculaire (les molécules planes vues sur leur tranche) peut être estimée à 3-4 Å. L'application de la loi de Lambert  $\ln T = -\alpha \cdot l$  à des valeurs de  $l$  inférieures à la longueur d'onde est discutable. En posant  $l = \lambda \approx 400 \text{ nm}$  :

## A.2. (suite)

$$\alpha \approx \frac{-\ln(0.85)}{4 \times 10^{-5} \text{ cm}} \approx 4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

La constante d'absorption  $\alpha$  est liée au coefficient d'absorption  $\kappa$  (partie imaginaire de l'indice de réfraction) par la relation:

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \kappa}{\lambda} \Rightarrow \kappa = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} = \frac{-\ln(0.85)}{4\pi} = 1.3 \times 10^{-2}$$

Application de la loi de Fresnel pour la réflectance spéculaire à incidence normale :

$$R_s = \frac{(n-1)^2 + n^2 \cdot \kappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \cdot \kappa^2} = \frac{(1.3-1)^2 + (1.3 \cdot 0.013)^2}{(1.3+1)^2 + (1.3 \cdot 0.013)^2} = 0.017 \approx \underline{2\%}.$$

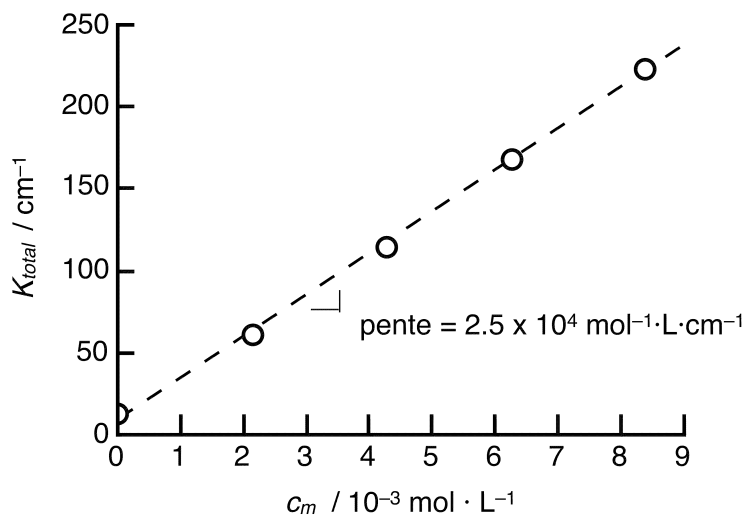
## A.3.

Concentration molaire de l'initiateur:

$$c_m [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = \frac{c [\% \text{ masse}] \cdot \rho [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]}{M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot 100}$$

$$K_{total} = K_{initiateur} + K_{polymère} = \mathcal{F}(R) \cdot S$$

$c$ [%]	$c_m$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$R$	$\mathcal{F}(R)$	$K_{total}$ [cm <sup>-1</sup> ]
0	0	0.81	0.022	14
0.05	$2.1 \times 10^{-3}$	0.66	0.088	55
0.10	$4.2 \times 10^{-3}$	0.55	0.184	114
0.15	$6.3 \times 10^{-3}$	0.49	0.265	164
0.20	$8.4 \times 10^{-3}$	0.44	0.356	221



### A.3. (suite)

$$K_{\text{polymère}} = K_{\text{total}} (c_m = 0) \approx \underline{14 \text{ cm}^{-1}}$$

$$K = 2 \cdot \ln(10) \cdot \varepsilon \cdot c_m \Rightarrow \varepsilon = \frac{K}{2 \cdot \ln(10) \cdot c_m}$$

$$\varepsilon_{\text{initiateur}} = \frac{d K_{\text{total}}}{d c_m} \cdot \frac{1}{2 \cdot \ln(10)} = \frac{2.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}}{4.605} = \underline{5.4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}}.$$