

ÉPREUVE DE CONTRÔLE EN COURS DE SEMESTRE

18 MAI 2015

Etudiant(e) : No de place : **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, photocopie, 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.

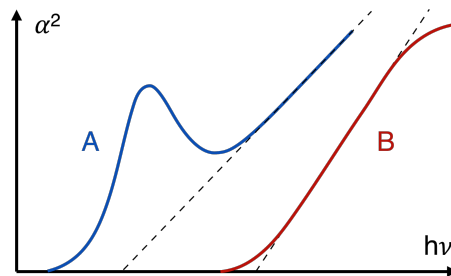
Question 1 [3 points]

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 λ_{max} du maximum de la bande d'absorption des molécules.

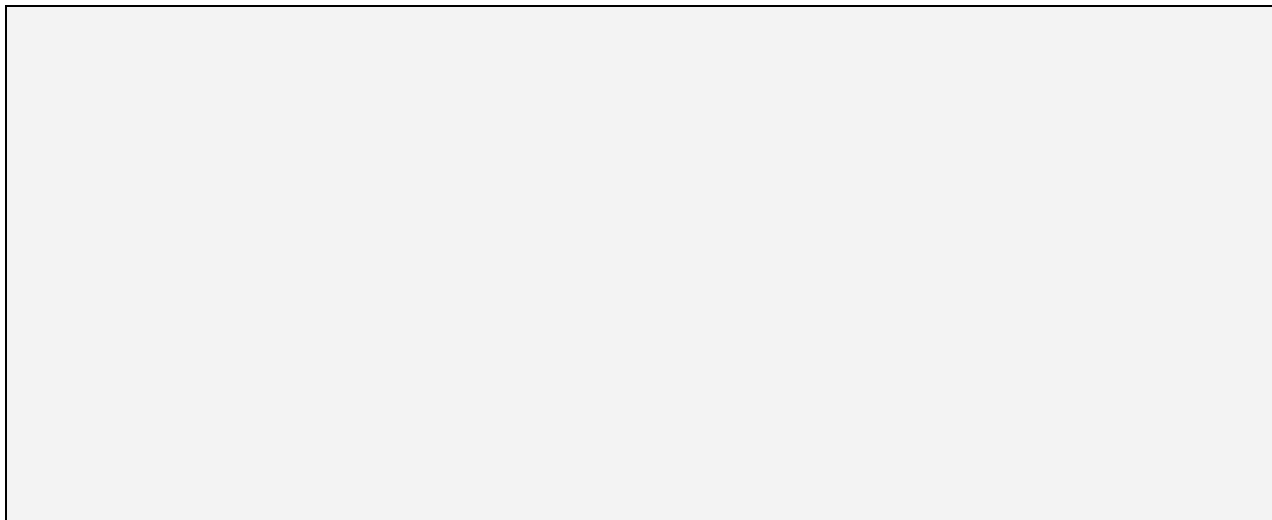
Question 2 [5 points]

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.

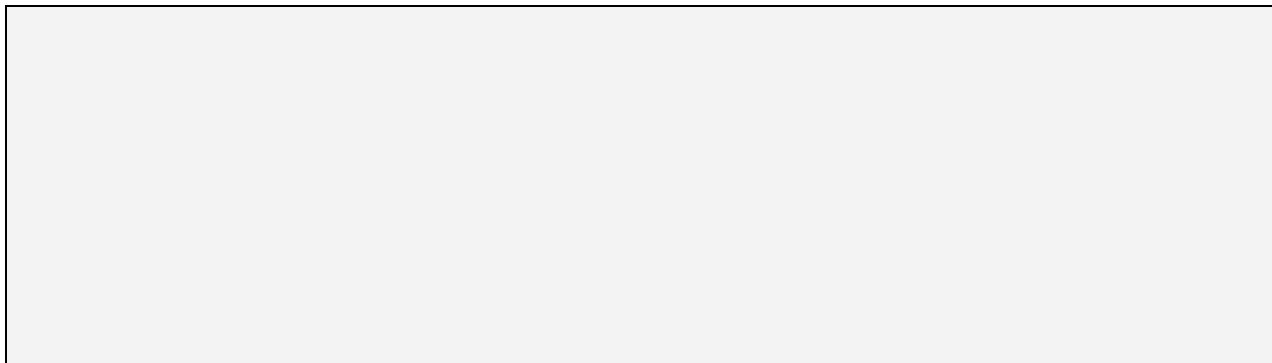
- b) Expliquer la variation de forme entre les deux spectres et indiquer quelles propriétés des deux semi-conducteurs sont responsables de cette différence d'aspect.



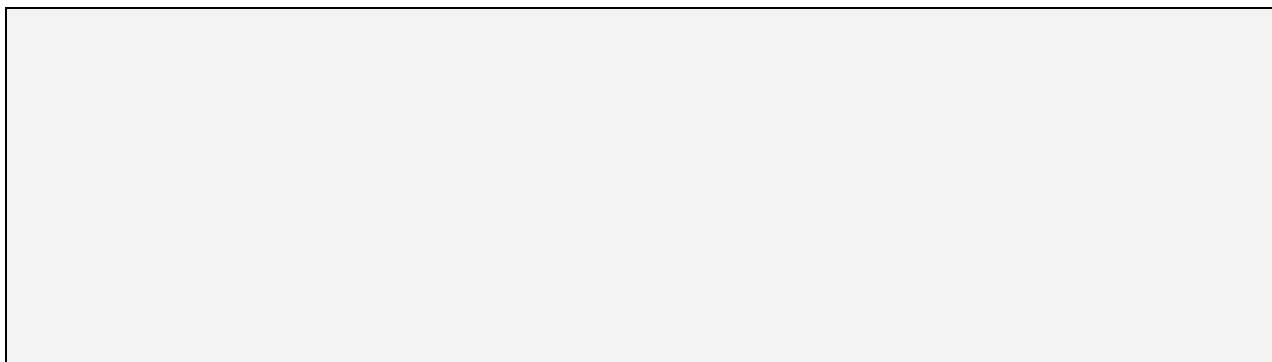
Question 3 [6 points]

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

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

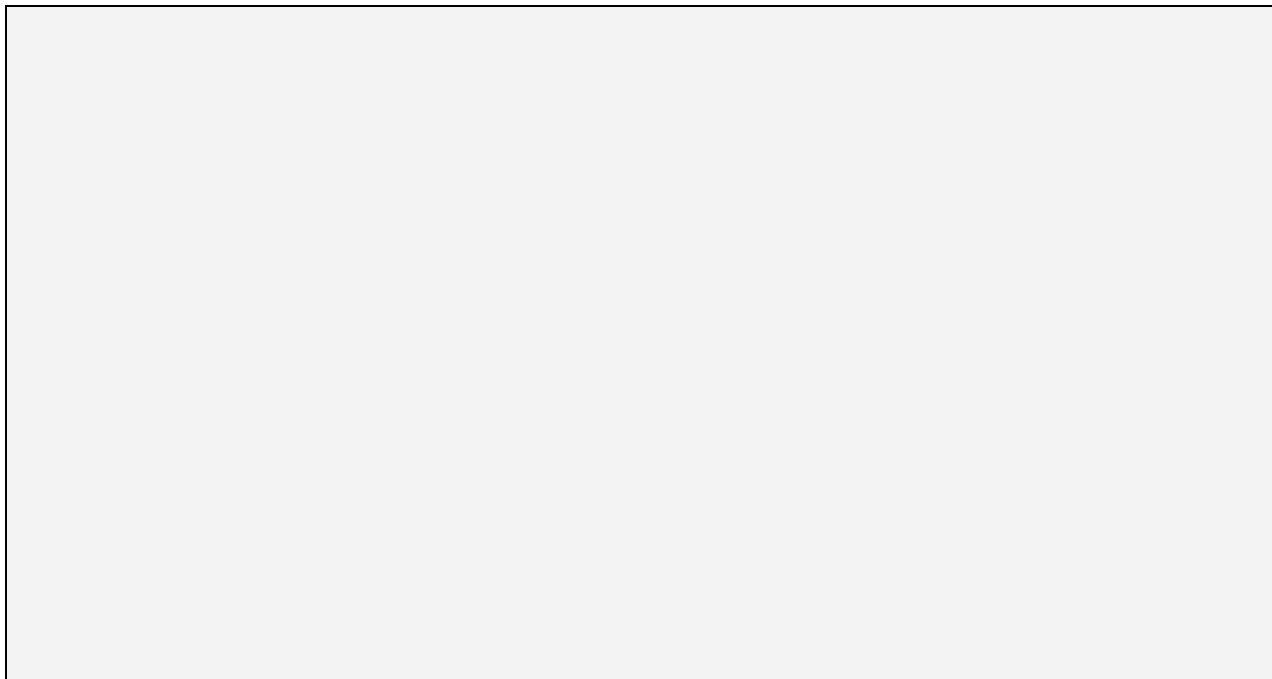


- b) Estimer l'ordre de grandeur des forces oscillatrices des deux bandes respectives et des coefficients d'extinction molaires typiquement attendus pour les deux maxima. Justifier les réponses.



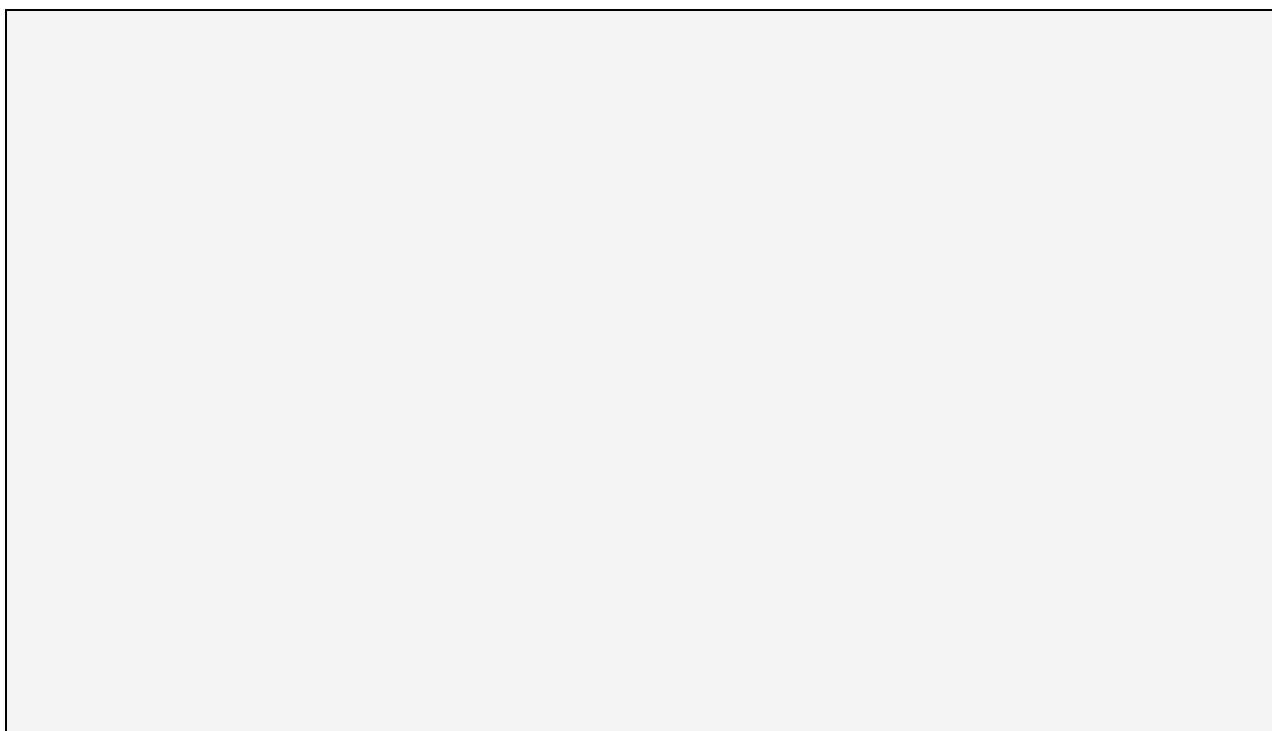
Question 4 [5 points]

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



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.



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.

- 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.

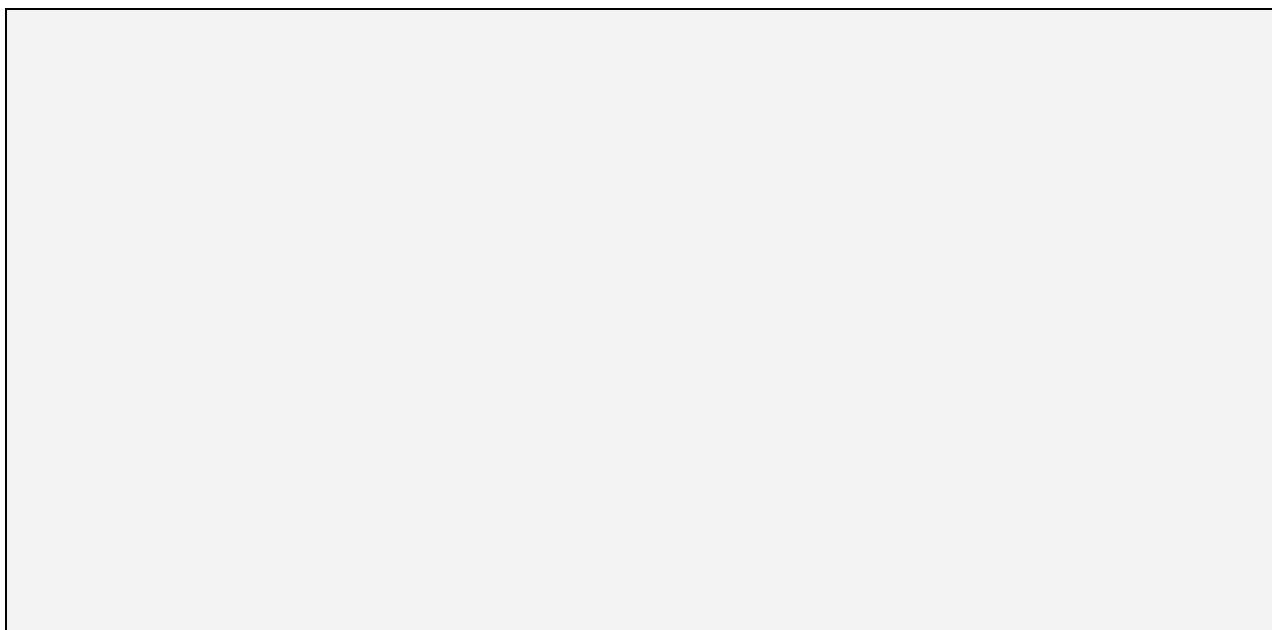
Question 7 [3 points]

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

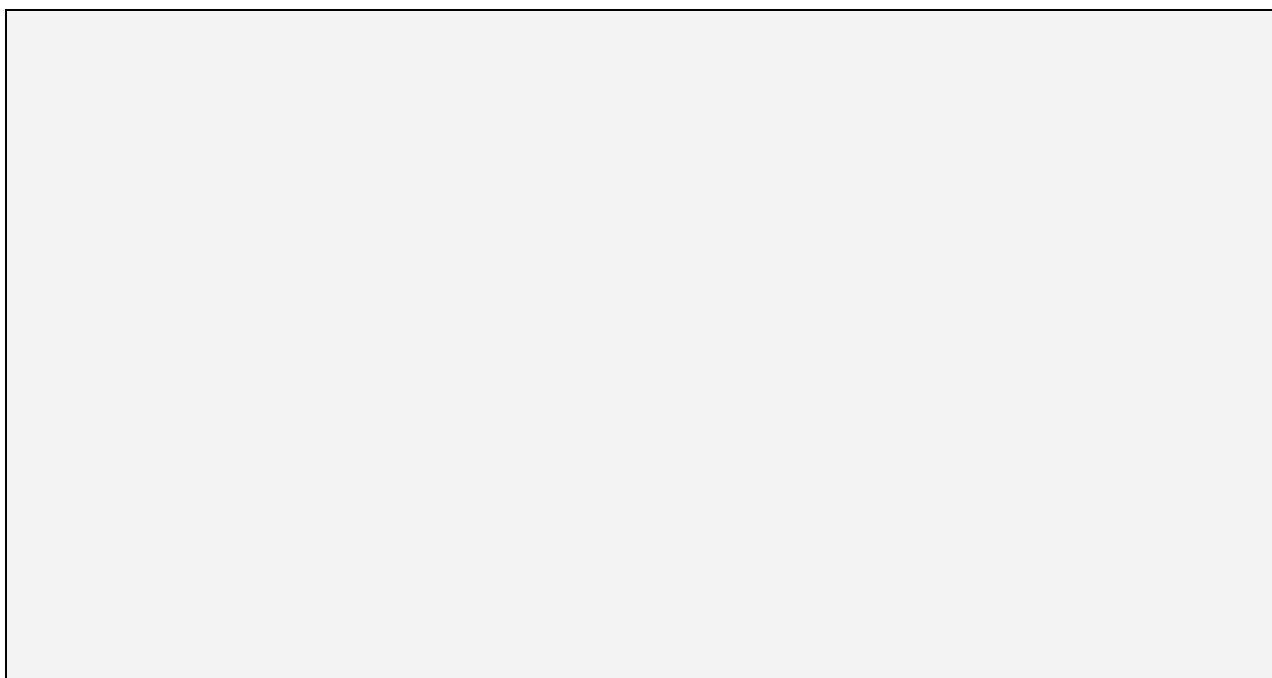
Question 8 [8 points]

On mesure par la méthode de comptage de photons un temps de vie de l'état excité d'un complexe de Ru^{II} 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 ?



- 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_2 dans la solution saturée en air ?



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⁺ servant d'accepteur.

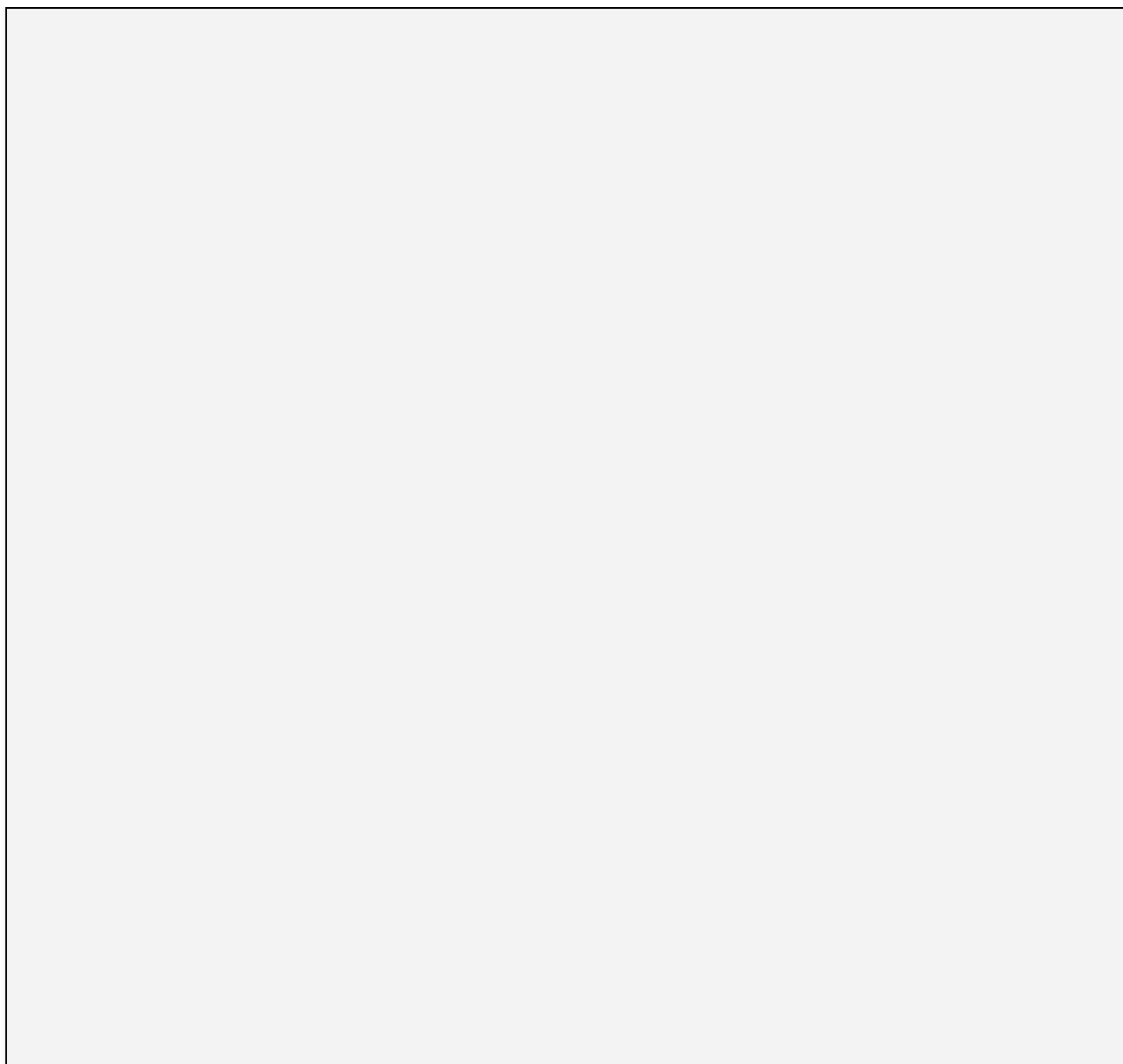
Les potentiels standard d'oxydation ϕ^0 par rapport à l'électrode standard au calomel (SCE) des trois participants sont donnés ci-dessous.

$$\phi^0 (\text{Cy3}^+/\text{Cy3}) = + 1.63 \text{ V/SCE}$$

$$\phi^0 (\text{NPG}^+/\text{NPG}) = + 0.25 \text{ V/SCE}$$

$$\phi^0 (\text{MCP}^+/\text{MCP}) = - 0.65 \text{ V/SCE.}$$

Ecrire toutes les réactions de transfert d'électron impliquant Cy3, NPG et/ou MCP⁺, 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 ΔG_r^0 [eV] correspondante.



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.

Question 11 [6 points]

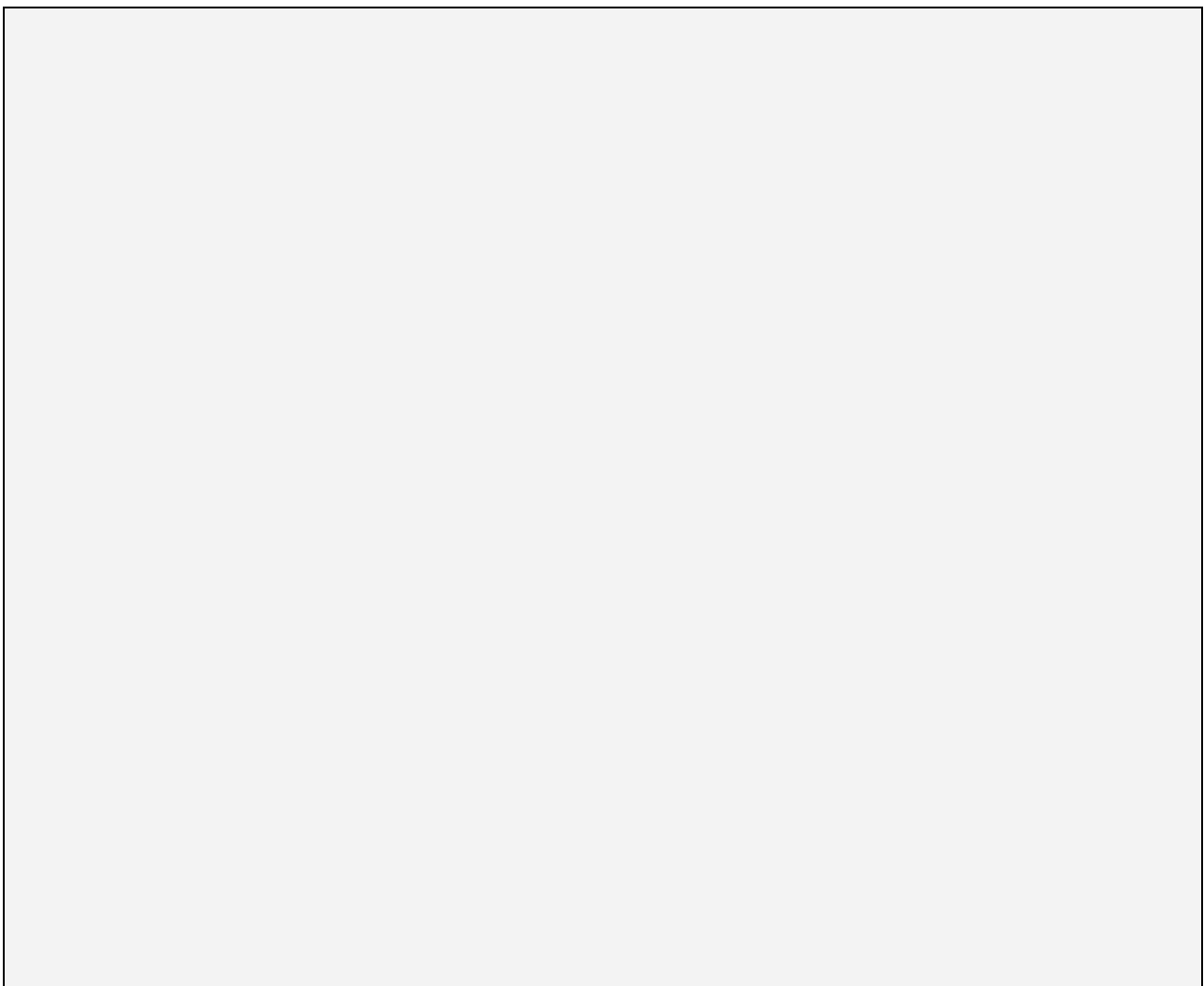
Etablir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires du dioxygène. Représenter la structure électronique de O_2 dans son état fondamental, ainsi que dans ses deux premiers états excités $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$. Pourquoi la distance interatomique O–O ne varie pas lors de l'excitation de 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 $\tau = 3 \cdot 10^9 \mu\text{s}$, $3 \cdot 10^4 \mu\text{s}$, $100 \mu\text{s}$ et $5 \mu\text{s}$.

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



b) Calculer le rendement quantique de phosphorescence Φ_p de $^1\text{O}_2$ dans D_2O .

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).

Signature de l'étudiant : _____