

# CORRECTION

## PHOTOCHEMIE : PRINCIPES ET APPLICATIONS

### A. Production d'états excités et processus de désexcitation

#### A.I. Généralités

**A.I.1. Décrire brièvement les différentes composantes de l'énergie d'une molécule. Indiquer les ordres de grandeur de l'énergie associée.**

L'énergie totale d'une molécule peut se mettre sous la forme de quatre termes quasiment indépendants :

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{élec}}$$

Les différentes contributions représentent respectivement l'énergie cinétique du centre de masse ( $E_{\text{trans}}$ ), l'énergie de rotation ( $E_{\text{rot}}$ ), l'énergie de vibration ( $E_{\text{vib}}$ ) et l'énergie électronique ( $E_{\text{élec}}$ ). Ces énergies sont quantifiées.

Les écarts entre niveaux d'énergie de translation sont très faibles devant le terme  $k_B T$  ( $k_B$  : constante de Boltzmann ;  $T$  : température) et les différents niveaux forment un continuum.

Les écarts entre niveaux de rotation sont de l'ordre de  $10^{-2}$  eV, soit environ  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les écarts entre niveaux de vibration sont de l'ordre de  $10^{-1}$  eV, soit environ  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Les écarts entre niveaux électroniques sont de l'ordre de quelques eV, soit quelques centaines de  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**A.I.2. Dans la suite du problème, l'excitation sera réalisée par diverses sources émettant entre 200 et 1100 nm. Quel type de transition réalise-t-on ?**

Pour  $\lambda = 200 \text{ nm}$ ,  $E = 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Pour  $\lambda = 1100 \text{ nm}$ ,  $E = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Ces écarts énergétiques correspondent à l'écart entre niveaux d'énergie électroniques. On réalise donc des transitions entre deux niveaux électroniques.

**A.I.3. Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du système  $\pi$  de l'éthène à l'aide de la méthode de Hückel simple dont on précisera les hypothèses. Donner la configuration électronique de l'état fondamental et celle du premier état excité.**

*Méthode de Hückel simple :*

La théorie de Hückel est une méthode de variation qui a été développée en 1931 par Erich Armand Arthur Joseph Hückel. Elle a été introduite pour étudier les systèmes  $\pi$  des molécules insaturées.

En tant que méthode de variation, elle repose sur le théorème de Ritz qui démontre qu'une fonction d'onde qui minimise l'énergie du système est solution de l'hamiltonien. Dans le cadre de la théorie CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) l'expression des orbitales moléculaires (O.M) est obtenue en minimisant pour chaque OM son énergie  $E_i$  par rapport à chacun des  $n$  coefficients  $c_{ij}$  de la combinaison linéaire. On obtient alors un système de  $n$  équations à  $n+1$  inconnues qui n'a de solution que si le déterminant séculaire correspondant est nul :

$$|H_{rs} - \epsilon_i S_{rs}| = 0$$

Plusieurs approximations sont nécessaires afin d'appliquer la théorie de Hückel :

- L'approximation de Born Oppenheimer qui consiste à étudier le mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes (car les noyaux sont nettement plus lourds que les électrons). La fonction d'onde se sépare ainsi en un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique.

- L'approximation monoélectronique : la répulsion biélectronique rendant impossible la résolution, on la néglige. La fonction polyélectronique est décrite comme le produit de fonctions monoélectroniques, les O.M.

- La théorie CLOA qui considère que chaque O.M est décrite comme une combinaison linéaire d'O.A.

Dans le cas des hydrocarbures, Hückel a introduit en plus une nouvelle série d'approximations :

Dans le cadre de l'approximation de Hückel simple, on pose ( $r \neq s$ )

- Intégrales coulombiennes :  $H_{rr} = \alpha < 0$

- Intégrales d'échange (ou de résonance) :

$H_{rs} = \beta < 0$  si les atomes sont liés

$H_{rs} = 0$  si les atomes ne sont pas liés

- Intégrales de recouvrement :  $S_{rr} = 1$  et  $S_{rs} = 0$

*Remarques :*

En première approximation, l'intégrale de résonance  $\alpha_A$  correspond à l'énergie de l'O.A  $p_z$  dans l'atome isolé A. La valeur absolue de l'intégrale de résonance  $\beta_{AB}$  donne une mesure de la force de la liaison AB. C'est une fonction croissante du recouvrement entre les orbitales  $p_z$ , donc en première approximation,  $\beta_{AB} = k.S_{AB}$  (approximation de Mulliken). Dans le cas des hydrocarbures conjugués, les seules orbitales considérées sont les orbitales  $2p_z$  de chaque atome de carbone : il est donc légitime de poser pour l'intégrale de résonance l'unique valeur  $\alpha$ . En revanche, en choisissant une intégrale d'échange  $\beta$  unique pour toutes les liaisons, on ne tient pas compte de l'alternance des liaisons doubles et simples, mais surtout, en posant  $S_{AB} = 0$ , on aboutit a priori à un paradoxe puisque  $\beta_{AB}$  est proportionnel à  $S_{AB}$ .

En dépit de ces approximations souvent grossières, notamment la dernière, la méthode Hückel simple permet d'obtenir des résultats qualitatifs d'un grand intérêt quant à la structure des composés étudiés ou à leur réactivité chimique.

*Diagramme d'orbitales moléculaires du système  $\pi$  de l'éthène :*

Les orbitales moléculaires du système  $\pi$  sont obtenues en faisant interagir les deux O.A  $2p_z$  de chaque atome de carbone.

Le déterminant séculaire associé au système est :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

d'où  $(\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 = 0$

Les deux racines de cette équation sont donc :

$$\begin{cases} \epsilon_+ = \alpha + \beta \\ \epsilon_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

Le système d'équations linéaires homogène associé permet de déterminer les coefficients C1 et C2.

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon).C1 + \beta.C2 = 0 \\ \beta.C1 + (\alpha - \epsilon).C2 = 0 \end{cases}$$

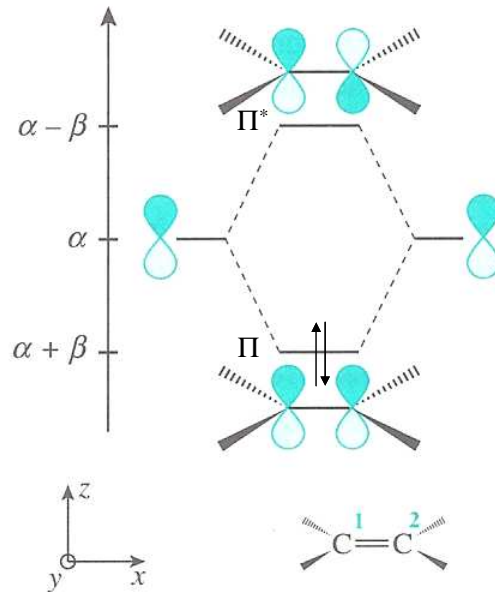
L'injection des valeurs  $\epsilon_+$  et  $\epsilon_-$  dans ce système d'équations permet de vérifier que  $\epsilon_+$  est l'énergie de l'O.M liante, qui s'écrit dans le cadre de l'approximation de Hückel :

$$\Pi = (1/\sqrt{2}).(2p_{z1} + 2p_{z2})$$

$\epsilon_-$  est l'énergie de l'O.M antiliante, qui s'écrit ici :

$$\Pi^* = (1/\sqrt{2}).(2p_{z1} - 2p_{z2})$$

Le diagramme d'O.M de l'éthène est donc le suivant :



Configuration électronique fondamentale :  $\Pi^2$

Configuration électronique du premier état excité :  $\Pi^1\Pi^{*1}$

#### A.I.4. Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du système $\pi$ du méthanal.

*On donne :*  $\alpha_C = \alpha / \alpha_O = \alpha + \beta / \beta_{C-O} = \beta$

Le système  $\Pi$  du méthanal est construit à partir des orbitales  $2p_z(C)$  et  $2p_z(O)$ . Le déterminant séculaire associé est :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Les deux racines sont :

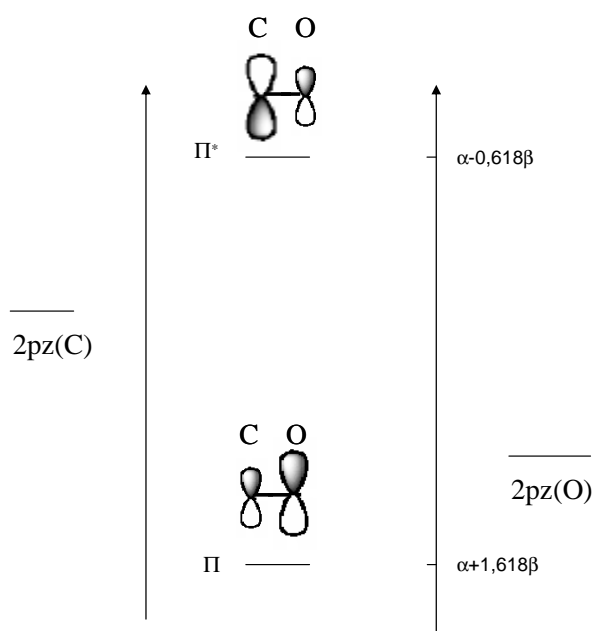
$$\epsilon_1 = \alpha + 1,618 \beta \text{ et } \epsilon_2 = \alpha - 0,618 \beta$$

Les coefficients associés sont :

$$\phi_1 = 0,525 2p_z(C) + 0,851 2p_z(O)$$

$$\phi_2 = 0,851 2p_z(C) - 0,525 2p_z(O)$$

D'où le diagramme associé:



**A.I.5. En tenant compte de toutes les orbitales de valence (orbitales de symétrie  $\sigma$  et  $\pi$ ) du méthanal, les trois plus hautes orbitales occupées et la plus basse vacante sont les suivantes :**

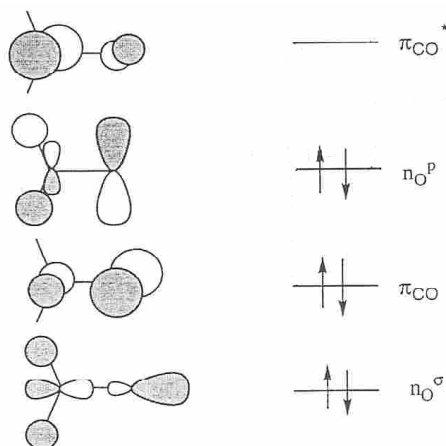
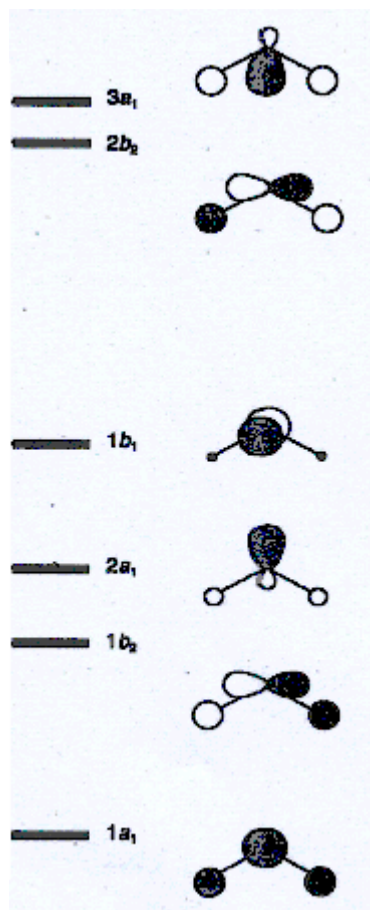


Figure 1 : diagramme d'énergie (simplifié) des orbitales moléculaires du méthanal

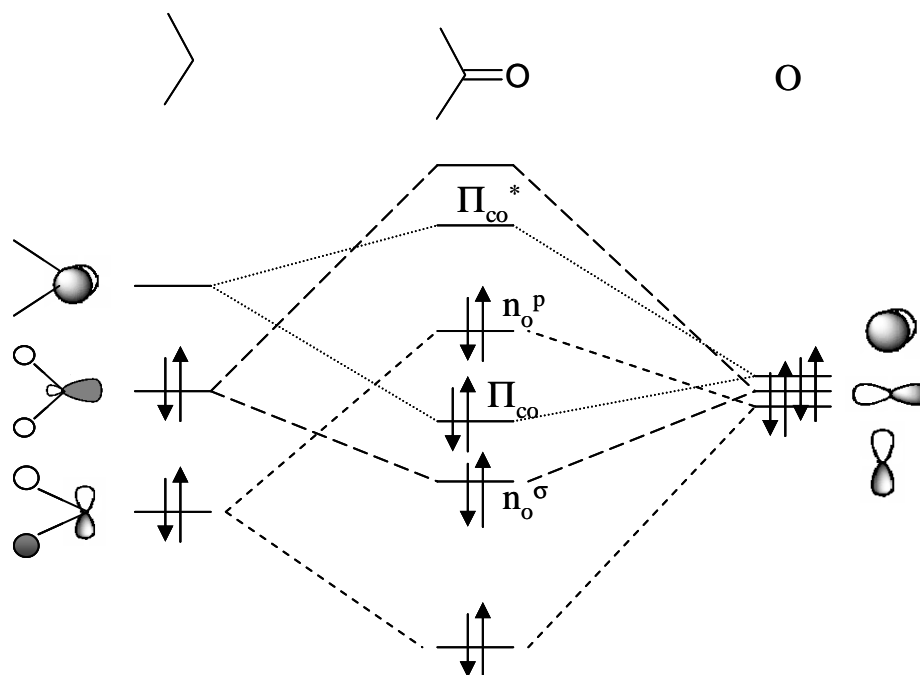
**Justifier, à l'aide de la méthode des fragments, l'allure de ce diagramme.**

On retrouve l'allure de ce diagramme en combinant les orbitales moléculaires d'un fragment  $\text{CH}_2$  et les orbitales atomiques de l'O.

Les orbitales du fragment  $\text{CH}_2$  à géométrie coudée sont les suivantes :



On retrouve les orbitales proposées dans le diagramme en combinant, de manière très simplifiée, les trois orbitales p de l'O et les orbitales suivantes du fragment  $\text{CH}_2$  :



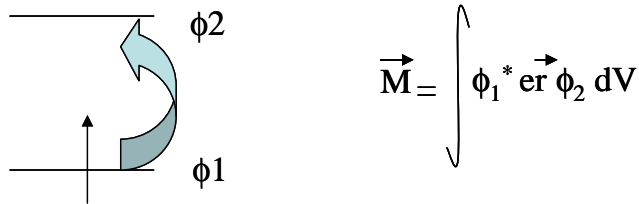
**A.I.6. A l'aide de ces deux exemples, citer deux types de transitions observables.**

Transition de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  (cas de l'éthène) et transition de type  $n \rightarrow \Pi^*$  (cas du méthanal).

**A.I.7.a En mécanique quantique, quelle grandeur permet de caractériser la transition entre l'état initial et l'état final ? Quelle est son expression dans le cas de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique ?**

C'est le moment de transition, noté  $\vec{M}$  (grandeur vectorielle).

Dans le cas de l'absorption d'une onde électromagnétique, l'expression du moment de transition est la suivante:



$$\vec{M} = \int \phi_1^* \vec{er} \phi_2 dV$$

**A.I.7.b A quelles règles de sélection sont soumises ces transitions ? Une réponse détaillée est souhaitée.**

Décomposons les fonctions d'onde  $\Phi_i$  selon leurs composantes électroniques, vibrationnelles et de spin. Puisque  $\vec{er}$  commute avec les fonctions d'onde vibrationnelles et de spin, qui ne comprennent pas les coordonnées des électrons, le moment de transition peut s'écrire :

$$\vec{M} = \underbrace{\langle \phi_1^{el} | \vec{er} | \phi_2^{el} \rangle}_{\text{Moment de transition électronique}} \underbrace{\langle \chi_{v1}(Q) | \chi_{v2}(Q) \rangle}_{\text{Intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles de l'état initial et de l'état final}} \underbrace{\langle \sigma_{S1} | \sigma_{S2} \rangle}_{\text{Intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de spin}}$$

A partir de cette expression, on extrait trois règles de sélection :

- Règle de sélection liée au spin : comme les fonctions de spin sont orthogonales, le dernier terme de l'équation précédente est uniquement différent de zéro si  $S_1=S_2$ . Cela signifie que les transitions entre états électroniques de multiplicité de spin différente sont interdites.

- Moment électronique de transition : plaçons nous du point de vue de la théorie des groupes pour trouver les conditions dans lesquelles cette intégrale (premier terme du membre de droite de l'équation) est non nulle. Supposons que  $\phi_1$  soit de représentation irréductible X et  $\phi_2$ , de représentation irréductible Y. L'opérateur  $\vec{er}$  (x,y,z) est associé à la représentation irréductible  $Z_{x,y,z}$ . Alors, le moment électronique de transition sera non nul si le produit direct  $X \times Y \times Z_{x,y,z}$  contient la représentation irréductible  $A_1$ .

- Recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles : le dernier terme de l'équation montre que parmi toutes les transitions (verticales, comme nous allons le voir à la prochaine question avec le principe de Franck Condon) a priori possibles, les plus probables sont celles qui conduisent au plus grand recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles.

**A.I.7.c Qu'est-ce que le principe de Franck Condon ?**

Le passage d'une molécule d'un état électronique à un autre est très rapide. Considérons le passage d'un photon à travers le nuage électronique d'une molécule. Ce nuage voit passer une perturbation à laquelle est associée un vecteur champ électrique orienté perpendiculairement à la direction de propagation. En supposant que le nuage a un diamètre de 0,3 nm, la perturbation électromagnétique le traverse en:

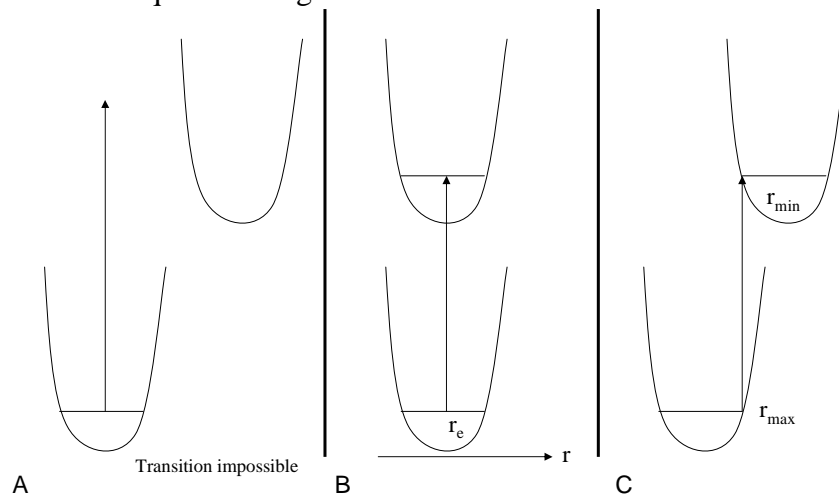
$$d = v t \quad t = 0,3 \times 10^{-9} \text{ m} / 3 \times 10^8 \text{ m/s} = 10^{-18} \text{ secondes.}$$

On admet que lors de la transition, le saut électronique s'opère dans un temps très court de l'ordre de  $10^{-15}$  -  $10^{-17}$  secondes.

Considérons maintenant une vibration moléculaire. Ce mouvement intramoléculaire du réseau nucléaire est beaucoup plus lent. En réalité, les vibrations les plus rapides s'effectuent en quelque  $10^{-13}$  s. Il s'ensuit que la géométrie de la molécule demeure inchangée pendant un saut électronique. Cette remarque est également valable en ce qui regarde les mouvements de rotation. On peut donc conclure que la géométrie de la molécule est inchangée pendant un saut électronique.

Du point de vue de la mécanique quantique, cela se traduit par le fait que pour qu'un saut électronique se produise, les fonctions d'onde associées aux deux états doivent se chevaucher. On interprète cette condition en termes classiques en disant que la distance internucléaire ne doit pas changer lors du saut électronique. C'est le principe de FRANCK-CONDON.

Sur un graphique où l'on représente les courbes de potentiel et les niveaux de vibration-rotation des deux états, une transition entre deux niveaux sera impossible si on ne peut relier ceux-ci par une droite verticale (cf. figure ci-dessous). De même, la présence d'une gamme plus large de longueurs de liaison commune aux deux états sera associée à une plus grande probabilité de transition. Ainsi les configurations B et C de cette figure sont beaucoup plus favorables à la transition que la configuration A.



## A.II. Quantification du phénomène d'absorption

Soit une cuve de longueur  $l$  contenant une solution d'une substance de concentration  $c$ . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traverse cette solution. Soit  $I_0$  l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et  $I_s$  son intensité à la sortie. On appellera  $I(x)$  l'intensité du faisceau à la côte  $x$  et  $I(x+dx)$  l'intensité lumineuse du faisceau à la côte  $x+dx$ .

### **A.II.1.a Etablir la relation entre $dI$ , $c$ et $I(x)$ .**

$$dI = I(x+dx) - I(x) = -kcI(x)dx$$

### **A.II.1.b En déduire la relation entre $I_s$ et $I_0$ .**

D'après la question précédente :

$$dI/I = -kcdx$$

On intègre cette relation entre  $x=0$  et  $x=l$ , d'où

$$\ln(I_s/I_0) = -kcl$$

### A.II.2.a Définir la transmittance

$T = I_s/I_0$ . C'est un nombre compris entre 0 et 1.

### A.II.2.b Définir l'absorbance A ou densité optique.

$A = \log(I_0/I_s)$

### A.II.2.c Le coefficient de proportionnalité $\epsilon$ défini par :

$$\epsilon = \frac{A}{l.c}$$

est nommé coefficient d'absorption molaire. Indiquez de quels facteurs dépend sa valeur.

Le coefficient d'absorption molaire dépend de l'espèce présente en solution, de la température et de la longueur d'onde de travail. Il dépend également dans une moindre mesure de la pression, du solvant et du pH.

### A.II.2.d Indiquez le nom et le domaine de validité de la loi ainsi établie.

C'est la loi de Beer Lambert. Cette loi est valable si les centres lumineux qui absorbent la lumière sont indépendants. Il faut que sur la gamme de concentration étudiée, ce soit bien toujours la même espèce chimique étudiée : le changement de concentration ne doit pas favoriser des réactions de dissociation (par exemple acido-basique) ou de condensation (dimérisation, association et polymérisation).

Il existe aussi une limitation expérimentale, c'est-à-dire due à l'appareil de mesure. Une densité optique élevée correspond à une très forte absorption de la lumière par la solution. L'appareil n'enregistre plus que la lumière parasite présente dans la cellule de l'appareil : il n'est donc pas raisonnable de dépasser des densités optiques de 2.

**En théorie classique, l'absorption de la lumière peut être décrite en considérant la molécule comme un dipôle oscillant, ce qui conduit à introduire une quantité appelée facteur d'oscillateur f qui est directement reliée à l'intégrale de la bande d'absorption de la façon suivante :**

$$f = 2303 \frac{m \cdot c_0^2}{N_A \cdot \pi \cdot e \cdot n^2} \int_0^\infty \epsilon(\sigma) d\sigma \approx 4,3 \cdot 10^{-9} \int_0^\infty \epsilon(\sigma) d\sigma$$

**Avec :**  
m : masse de l'électron  
e : charge élémentaire de l'électron  
c<sub>0</sub> : célérité de la lumière  
n : indice de réfraction  
 $\sigma$  : nombre d'onde  
N<sub>A</sub> : nombre d'Avogadro

### A.II.3.a Quelle est la dimension de la force d'oscillateur f ?

Facteur sans dimension

**A.II.3.b On normalise les valeurs de f de sorte que sa valeur maximale soit égale à 1. Comment caractériseriez-vous une transition présentant une force d'oscillateur f égale à 1 ? Même question pour une force d'oscillateur f d'une valeur inférieure à 10<sup>-3</sup>.**

$f = 1$  : transition permise  
 $f = 10^{-3}$  : transition interdite

**A.II.3.c Le spectre d'absorption de l'anthracène dissous dans le cyclohexane enregistré sur une gamme de nombre d'onde de 25000 à 35000  $\text{cm}^{-1}$  est le suivant :**

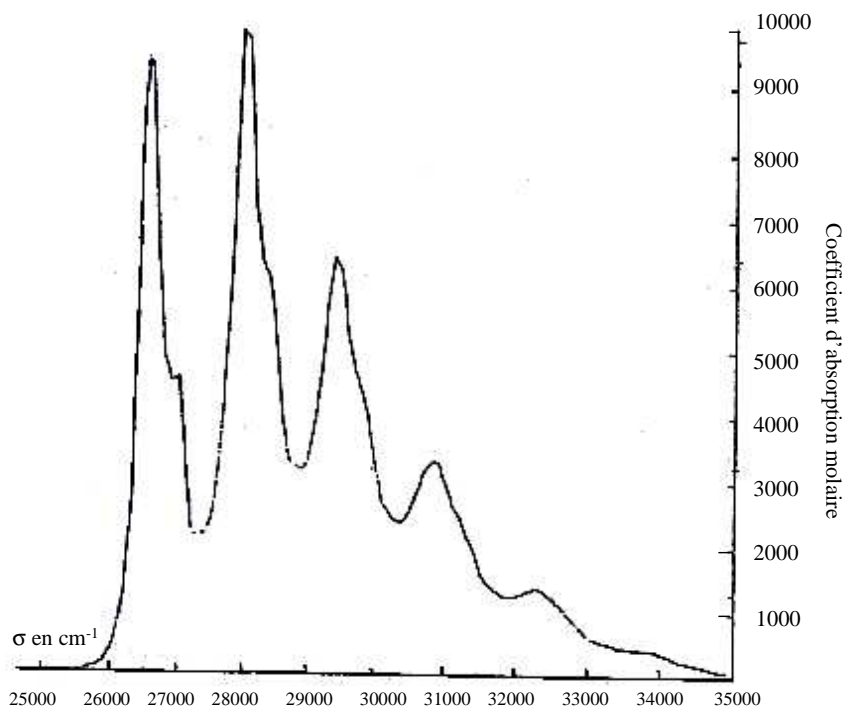


Figure 2 : spectre d'absorption de l'anthracène dissous dans le cyclohexane

**Calculer la force d'oscillateur associée à cette transition dont on précisera la nature. Commenter la valeur obtenue.**

Pour évaluer l'aire du spectre, on le décompose en cinq triangles ayant tous une base de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . On mesure la hauteur de chaque triangle (valeur du coefficient d'extinction molaire). Ce qui donne pour l'aire totale du spectre (notée A) :

$$A = 1/2 \times 1500 \times (9800 + 10000 + 6300 + 3200 + 1500) = 2,31 \times 10^7 \text{ u.a}$$

Ainsi, d'après l'équation 2,  $f = 2,31 \times 10^7 \times 4,3 \times 10^{-9} = 0,1 > 10^{-3}$ . La transition est donc permise. L'anthracène est une molécule dont la structure présente trois cycles benzéniques accolés. La nature de cette transition est donc  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  (transition permise par symétrie).

### A.III. Processus de désexcitation

Une fois la molécule placée dans un état excité par l'absorption d'un photon, plusieurs voies de désexcitation sont possibles.

#### *Construction du diagramme de Perrin-Jablonsky*

##### **A.III.1.a Qu'appelle-t-on diagramme de Perrin-Jablonsky ?**

Ce diagramme représente les niveaux d'énergie électronique et les sous-niveaux vibrationnels d'une molécule organique ainsi que les transitions radiatives (avec émission ou absorption d'un photon) et non radiatives qui ont lieu entre ces niveaux et ces sous-niveaux.

**A.III.1.b On considère un diagramme à 3 niveaux électroniques :**

- Un niveau électronique fondamental singulet noté  $S_0$
- Un niveau électronique excité singulet noté  $S_1$
- Un niveau électronique excité triplet noté  $T_1$

Représenter ces différents niveaux électroniques ainsi que leurs premiers niveaux vibrationnels en respectant les positions énergétiques relatives.

Cf question III.1.d (un second niveau excité  $S_2$  non demandé est représenté en plus sur le schéma).

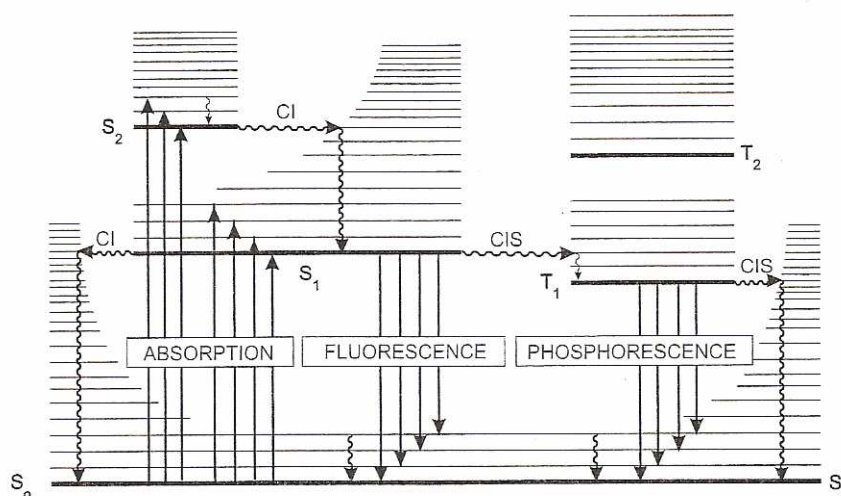
**A.III.1.c Qu'appelle-t-on : fluorescence, phosphorescence, conversion interne et conversion inter-système ?**

- Fluorescence : processus radiatif accompagnant la relaxation  $S_1 \rightarrow S_0$ . A quelques exceptions près, il est important de remarquer que l'émission de fluorescence se produit à partir de l'état  $S_1$ , et qu'en conséquence les caractéristiques d'émission (à l'exception de la polarisation) ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation (à condition évidemment qu'une seule espèce à l'état fondamental soit excitée).
- Phosphorescence : processus radiatif accompagnant la relaxation  $T_1 \rightarrow S_0$ .
- Conversion interne : transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin.
- Conversion inter-système : transition non radiative entre deux états électroniques de multiplicité de spin différente. Cette transition est a priori interdite (cf. règle de sélection sur le spin) mais le couplage spin-orbite (c'est-à-dire le couplage entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin) peut être suffisamment important pour la rendre possible comme nous le verrons par la suite.

**A.III.1.d Représentez ces différents types de transitions sur le diagramme en distinguant :**

- les transitions radiatives, qui seront symbolisées par des flèches en trait plein :  $\longrightarrow$
- les transitions non radiatives, qui seront représentées par des lignes ondulées :  $\rightsquigarrow$

On représentera également le phénomène d'absorption.



**III.1.e Donner un ordre de grandeurs des temps caractéristiques de chaque phénomène.**

- Absorption :  $10^{-15}$ s
- Relaxation vibrationnelle :  $10^{-12}$ - $10^{-10}$ s
- Fluorescence :  $10^{-10}$ - $10^{-7}$ s
- Conversion Inter-Système :  $10^{-10}$ - $10^{-8}$ s
- Conversion Interne :  $10^{-11}$ - $10^{-9}$ s
- Phosphorescence :  $10^{-6}$ -1s

### *Etude des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence*

On définit les constantes de vitesse des différents processus photochimiques de la manière suivante :

- $k_f$  : constante de vitesse du processus de fluorescence
- $k_p$  : constante de vitesse du processus de phosphorescence
- $k_{CI}$  : constante de vitesse du processus de conversion interne
- $k_{CIS}$  : constante de vitesse du processus de conversion inter-système
- $I_a$  : nombre de moles de photons absorbés par unité de volume et de temps

### III.2. Définir le rendement quantique de fluorescence.

$$\text{Rendement quantique de fluorescence} = \frac{\text{Nombre de photons émis par le processus de fluorescence}}{\text{Nombre de photons absorbés}}$$

### III.3. On définit une nouvelle constante de vitesse $k_s$ comme suit :

$$k_s = k_f + k_{CI} + k_{CIS}$$

Démontrer que le rendement de fluorescence  $\Phi_f$  s'exprime en fonction des différentes constantes de vitesse de la manière suivante :

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_s}$$

La démonstration sera faite dans le cas d'une excitation stationnaire.

D'après le diagramme de Jablonsky précédemment établi :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_a - k_f[S_1] - k_{CI}[S_1] - k_{CIS}[S_1]$$

On applique l'approximation des états quasi stationnaires à  $S_1$ . En effet, sa vitesse de disparition étant au moins 10 à 100 fois plus rapide que sa vitesse d'apparition, cette espèce ne s'accumule pas dans le milieu.

D'où,

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0$$

Or,

$$\Phi_f = \frac{k_f \times [S_1]}{I_a}$$

En exprimant  $I_a$  en fonction des constantes de vitesses et de  $[S_1]$ , il vient :

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_s}$$

**A.III.4. On définit la durée de vie radiative, notée  $\tau_r$ , en fonction de la constante de vitesse du processus de fluorescence de la façon suivante :**

$$\tau_r = \frac{1}{k_f}$$

**On précise que la force d'oscillateur  $f$  est reliée à la durée de vie radiative  $\tau_r$  par la relation :**

$$\tau_r \approx \frac{1}{\sigma_0^2 \cdot f}$$

**Avec  $\sigma_0$ , le nombre d'onde correspondant au maximum du spectre d'absorption et  $\tau_r$ , la durée de vie radiative.**

**En déduire la constante de vitesse du processus de fluorescence et la durée de vie radiative de l'état singulet  $S_1$  de l'anthracène.**

La constante de vitesse du processus de fluorescence est définie à partir de la fréquence moyenne de la transition et de la force d'oscillateur :

$$k_f = \nu_0^2 \cdot f$$

Or nous avons estimé précédemment que pour l'anthracène,  $f = 0,1$ .

D'après le spectre de fluorescence,  $\nu_0 = 28000 \text{ cm}^{-1}$ .

*Application numérique :*

$$k_f = 7,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}.$$

**Expérimentalement, on mesure  $\tau_s = 4,9 \text{ ns}$  (on précise que  $\tau_s = 1/k_s$ ). En déduire la valeur du rendement quantique de fluorescence dans le cas de l'anthracène. Commenter cette valeur.**

$$\Phi_f = k_f \times \tau_s$$

*Application numérique :*

$$\Phi_f = 0,39.$$

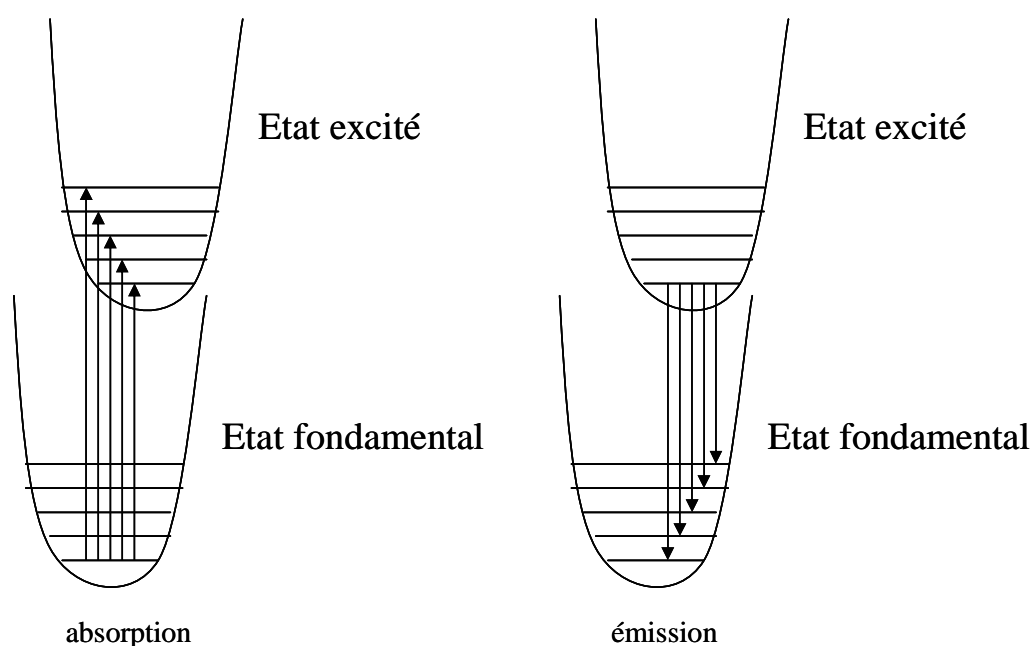
Cette valeur révèle l'existence d'autres voies de désexcitation que la fluorescence.

**A.III.5. On donne les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de l'anthracène.**

**Expliquer l'allure du spectre de fluorescence.**

On remarque tout d'abord que le spectre de fluorescence est décalé par rapport au spectre d'absorption vers les nombres d'ondes plus faibles (longueurs d'ondes plus élevées). De plus, comme pour le spectre d'absorption on observe plusieurs bandes écartées entre elles de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  environ (valeur identique à celle notée pour le spectre d'absorption). On observe enfin une symétrie miroir entre les deux spectres.

On peut interpréter ces observations par les courbes de potentiels suivantes :



On remarque tout d'abord que l'énergie des transitions en émission est plus faible qu'en absorption, d'où le déplacement du spectre d'émission vers les faibles nombres d'onde observé.

La structure de bandes des spectres d'émission et d'absorption observée est due à des transitions vers différents niveaux vibrationnels. L'écart identique en émission et en absorption entre les différentes bandes vibrationnelles indique que l'écart énergétique entre les niveaux vibrationnels dans l'état fondamental et dans l'état excité est très proche. Ainsi, on peut affirmer que la force d'oscillation est très proche entre l'état fondamental et l'état excité et donc que la géométrie de la molécule à l'état fondamental et à l'état excité est très peu différente.

#### A.III.6. Qu'appelle-t-on déplacement de Stokes ? Calculer sa valeur dans le cas de l'anthracène.

C'est l'écart entre le maximum du spectre d'absorption et le maximum du spectre d'émission. Si cet écart est très élevé, c'est qu'il y a un changement de géométrie en passant de l'état fondamental à l'état excité (distances moyennes d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité différentes). Si cet écart est faible (comme dans le cas de l'anthracène), c'est que les géométries à l'état fondamental et à l'état excité sont pratiquement identiques (courbes de potentiels de l'état fondamental et de l'état excité ont la même distance d'équilibre).

Dans le cas de l'anthracène :

$$\sigma_{\max} (\text{absorption}) = 28000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\max} (\text{émission}) = 24900 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{D'où } \Delta\sigma_{\text{stokes}} = 3100 \text{ cm}^{-1}$$

#### A.III.7. Définir le rendement quantique d'état triplet.

Le rendement quantique d'état triplet correspond au rendement de formation de l'état triplet. Or d'après le diagramme de Jablonsky précédemment établi :

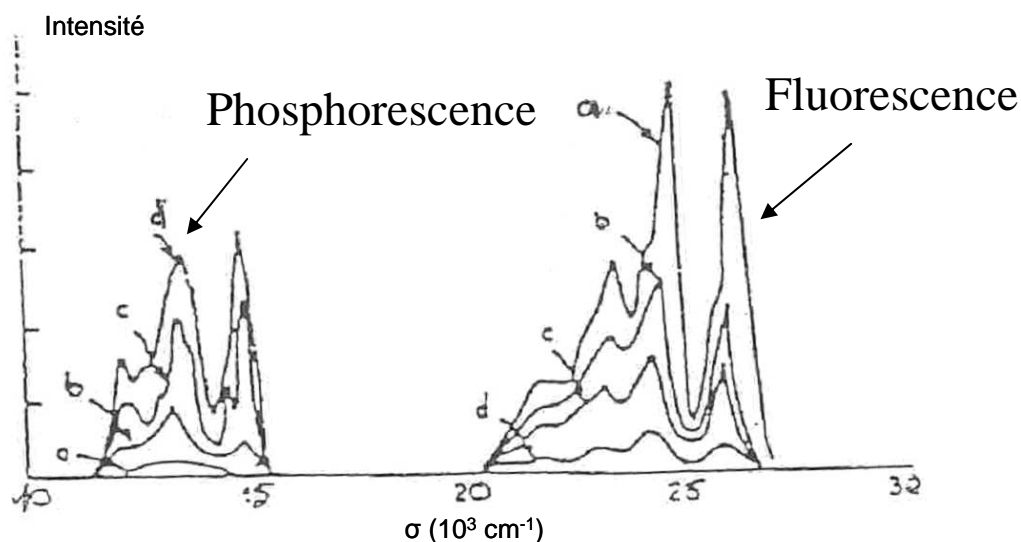
$$\text{Rendement quantique d'état triplet} = \frac{k_{\text{CIS}}}{k_{\text{CIS}} + k_{\text{F}} + k_{\text{CI}}}$$

**A.III.8. On donne les spectres d'émission de l'anthracène enregistrés à 77K. Ces spectres ont été réalisés dans différents solvants :**

- Spectre a réalisé dans l'éthanol
- Spectre b réalisé dans le 1-chloropropane
- Spectre c réalisé dans le 1-bromopropane
- Spectre d réalisé dans le 1-iodopropane

**A.III.8.a Quelle série de spectres correspond à la fluorescence ? A la phosphorescence ?**

D'après le diagramme de Jablonsky précédemment établi, le niveau énergétique de l'état  $S_1$  est plus haut que celui de l'état  $T_1$ . Ainsi, les transitions  $S_1 \rightarrow S_0$  (correspondant à l'émission de fluorescence) seront d'énergie plus élevée (et donc de nombre d'onde plus élevée) que les transitions  $T_1 \rightarrow S_0$  (correspondant à l'émission de phosphorescence). Ainsi :



**A.III.8.b Expliquer l'effet de solvant qui se produit.**

On observe qu'en présence d'un solvant halogéné et en passant du Cl, au Br et à l'I, l'émission de phosphorescence augmente et que l'émission de fluorescence diminue.

Or, d'après le diagramme de Jablonsky précédemment établi, on remarque que plus la Conversion Inter Système sera importante et plus le rendement d'état triplet, et donc le rendement de phosphorescence sera important. Une augmentation de l'émission de phosphorescence peut donc s'interpréter comme une augmentation de la conversion inter système.

La conversion inter-système correspond à une transition  $S_0 \rightarrow T_1$  qui est interdite de spin d'après les règles de sélection établies précédemment. Or, ces transitions deviennent légèrement permises par le mélange triplet-singulet induit par le couplage spin-orbite. L'hamiltonien de couplage spin-orbite s'écrit :

$$H_{\text{SO}} = \sum_i \zeta_i(\mathbf{r}) \hat{L}_i \hat{S}_i$$

où  $L_i$  et  $S_i$  sont respectivement les opérateurs moment angulaire orbital et de spin, et  $\zeta_i$  est le facteur de couplage spin-orbite. La sommation s'effectue sur les électrons de la molécule. Son efficacité dépend de la présence d'atomes lourds (le couplage spin-orbite est grossièrement proportionnel à  $Z^4$ , si  $Z$  est la charge du noyau). On parle d'effet d'atomes lourds. On distingue deux types d'effet d'atomes lourds :

- Effet d'atome lourd interne, dû à la présence d'un atome lourd dans la molécule.
- Effet d'atome lourd externe dû à des collisions entre la molécule et des molécules de solvant contenant un atome lourd.

C'est ce second type d'effet qu'on observe ici. Quand on passe du Cl à l'I, on augmente  $Z$  et on favorise donc la conversion inter système. D'où l'augmentation du rendement d'état triplet et donc de l'émission de phosphorescence observée.

## B. Etude du mécanisme d'une réaction photochimique

### B.I. Nature de l'état excité

On s'intéresse dans cette partie à la photochimie de la benzophénone. Un schéma des différents niveaux électroniques de cette molécule est fourni en annexe.

**B.I.1.a La durée de vie radiative de l'état singulet  $S_1$  de la benzophénone a été estimé à  $4,4 \cdot 10^{-7}$  s. D'autre part, le rendement quantique de fluorescence de cette molécule est très faible, il est inférieur à  $10^{-4}$ . En déduire la valeur minimale de  $k_{CI} + k_{CIS}$ , somme des constantes de vitesse de conversion interne et de conversion inter-système  $S_1 \rightarrow T_1$ .**

$$\tau_{\text{radiative}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

$$\Phi_{\text{fluorescence}} < 10^{-4}$$

$$\text{Or, } \tau_{\text{radiative}} = 1/k_f$$

$$\Phi_{\text{fluorescence}} = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}}$$

$$\text{D'où, } k_{CI} + k_{CIS} = \frac{1}{\tau_{\text{radiative}}} \left( \frac{1}{\Phi_{\text{fluorescence}}} - 1 \right)$$

*Application numérique:*

$$k_{CI} + k_{CIS} > 2,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

**B.I.1.b Donnez une estimation de la durée de vie maximale de l'état  $S_1$ .**

$$\tau_{S_{\text{max}}} = \frac{1}{k_f + (k_{CI} + k_{CIS})_{\text{min}}}$$

*Application numérique:*

$$(k_{CI} + k_{CIS})_{\text{min}} = 2,3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \quad \tau_{S_{\text{max}}} = 4,35 \times 10^{-11} \text{ s}$$

**B.I.2. Interprétez ces résultats.**

D'après le diagramme énergétique de la benzophénone donné en annexe, on remarque que l'écart énergétique entre les niveaux  $S_1$ ,  $T_1$  et  $T_2$  est relativement faible et la conversion intersystème est par conséquent très rapide. C'est la conversion intersystème qui l'emporte sur le phénomène de fluorescence. D'où les valeurs de  $k_{CI} + k_{CIS}$  élevée et  $\tau_{S_{\text{max}}}$  faible.

### B.II. Etude du mécanisme de photoréduction

B.II.1 L'étude de cette réaction de photoréduction menée en solution désaérée conduit à proposer le mécanisme suivant :

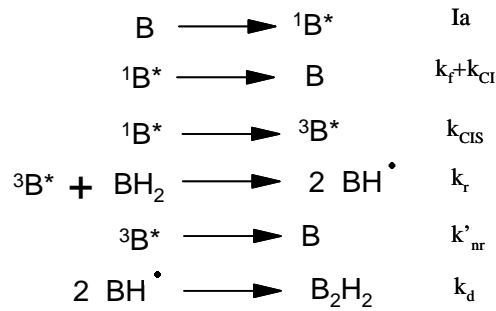


Figure 3 : schéma cinétique

avec  $k_r$  : constante de vitesse de la réaction bimoléculaire  
 $k'_{\text{nr}}$  : constante de vitesse du processus de désexcitation non radiatif  
 $k_d$  : constante de vitesse de la réaction de dimérisation

### B.II.1.a En quoi ce schéma cinétique tient-il compte des propriétés des états excités de la benzophénone ?

Ce schéma cinétique tient compte des propriétés des états excités étudiés précédemment dans la mesure où la réaction bimoléculaire est supposée se faire à partir de l'état excité triplet de la benzophénone et non pas de l'état excité singulet (durée de vie trop courte).

### B.II.1.b Exprimer le rendement quantique en benzopinacol $\text{B}_2\text{H}_2$ , noté $\Phi_{\text{pinacol}}$ , en fonction des concentrations en réactifs et des constantes de vitesse. On appliquera l'approximation des états quasi stationnaires à ${}^1\text{B}^*$ , ${}^3\text{B}^*$ et $\text{BH}^\bullet$ .

D'après le schéma cinétique proposé :

$$\Phi_{\text{pinacol}} = \frac{k_d \cdot [\text{BH}^\bullet]^2}{\text{Ia}}$$

Appliquons l'approximation des états quasi stationnaire aux intermédiaires réactionnels proposés :

$$\frac{d[{}^1\text{B}^*]}{dt} = \text{Ia} - (k_r+k_{\text{CI}}+k_{\text{CIS}})[{}^1\text{B}^*] = 0$$

$$\frac{d[{}^3\text{B}^*]}{dt} = k_{\text{CIS}} [{}^1\text{B}^*] - (k_r[\text{BH}_2]+k'_{\text{nr}})[{}^3\text{B}^*] = 0$$

$$\frac{d[\text{BH}^\bullet]}{dt} = - 2 k_d [\text{BH}^\bullet]^2 + 2k_r[{}^3\text{B}^*][\text{BH}_2] = 0$$

D'où,

$$\Phi_{\text{pinacol}} = \frac{k_r \times k_{\text{CIS}} \times [\text{BH}_2]}{(k_r+k_{\text{CI}}+k_{\text{CIS}}) \times (k_r[\text{BH}_2]+k'_{\text{nr}})}$$

**B.II.1.c Application numérique :** le rendement quantique en benzopinacol  $\Phi_{\text{pinacol}}$  a été mesuré pour différentes concentrations en benzhydrol (concentration de benzophénone :  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

[BH <sub>2</sub> ] en mol.L <sup>-1</sup>	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020	0,040	0,060	0,080	0,090	0,100
Φ <sub>pinacol</sub>	0,020	0,038	0,090	0,170	0,290	0,440	0,550	0,620	0,640	0,670

A l'aide d'une représentation graphique adaptée, déterminer :

- le rendement quantique en état triplet de la benzophénone seule,
- la constante de vitesse bimoléculaire  $k_r$ , sachant que la durée de vie à l'état triplet en absence d'alcool est de  $10^{-5}$  s. Comparer cette constante de vitesse à la constante de vitesse limite de diffusion, voisine de  $10^9$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour cette réaction.

Il convient dans un premier temps de définir deux notions :

- Le rendement quantique en état triplet de la benzophénone seule  $\Phi_{T\text{seul}}$

$$\Phi_{T\text{seul}} = \frac{k_{\text{CIS}}}{(k_f + k_{\text{CI}} + k_{\text{CIS}})}$$

- La durée de vie à l'état triplet en absence d'alcool  $\tau_{T\text{seul}}$

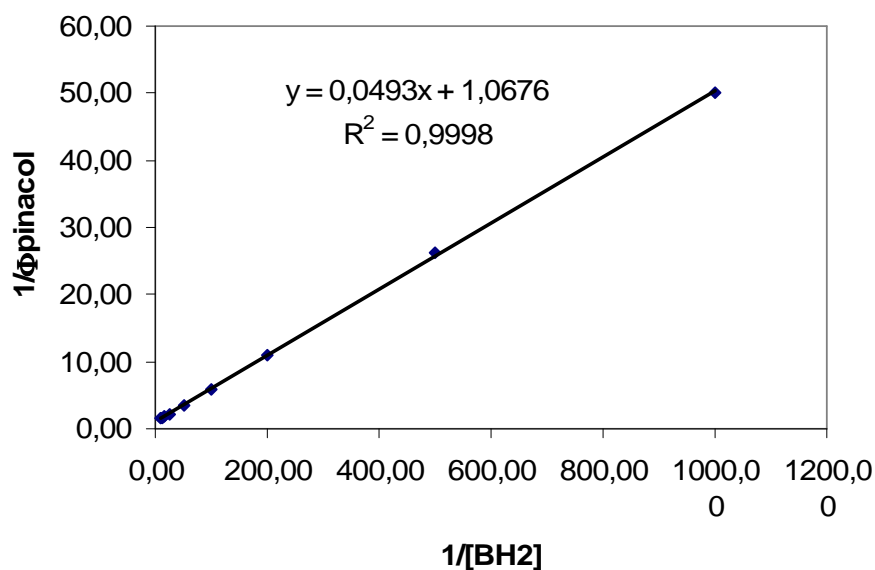
$$\tau_{T\text{seul}} = \frac{1}{k'_{\text{nr}}}$$

On remarque à partir du résultat de la question précédente que :

$$\frac{1}{\Phi_{\text{pinacol}}} = \frac{1}{\Phi_{T\text{seul}}} + \frac{1}{\tau_{T\text{seul}} \times k_f \times \Phi_{T\text{seul}}} \times \frac{1}{[\text{BH}_2]}$$

On trace donc  $1/\Phi_{\text{pinacol}}$  en fonction de  $1/[\text{BH}_2]$ .

**$1/\Phi_{\text{pinacol}} = f(1/[\text{BH}_2])$**



De l'équation de cette droite on déduit :

- $\Phi_{T\text{seul}} = 1/(\text{ordonnée à l'origine}) = 0,9$

-  $k_r = 2.10^6 \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (issu de la valeur de la pente)

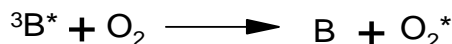
On constate que  $k_r$  est inférieure à la constante de vitesse limite de diffusion.

### II.1.d Peut-on prévoir un effet isotopique sur le rendement quantique de la réaction conduite avec l'αdeutérobenzhydrol ? Justifier votre réponse.

D'après la question précédente, on peut constater que cette réaction est limitée par l'activation et non par la diffusion. On peut donc prévoir un effet isotopique sur le rendement quantique de la réaction. L'arrachement d'un deutérium plus lourd sera plus lent.

## B.III. Confirmation expérimentale du mécanisme

Pour prouver que le mécanisme de formation du benzopinacol passe par l'état excité triplet, on se propose d'étudier dans un premier temps l'influence de la présence de dioxygène sur le rendement quantique en benzopinacol,  $\Phi_{\text{pinacol}}$ . La réaction envisagée avec le dioxygène est la suivante :



La constante de cette réaction, notée  $k_q$ , a été déterminée et est égale à  $10^9 \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

### B.III.1 Quel rôle joue le dioxygène dans cette réaction de photoréduction ?

Le dioxygène joue le rôle de désactivateur (ou « quencher ») dans cette réaction de photoréduction dans la mesure où il engendre l'existence d'une réaction compétitive à la réaction bimoléculaire avec  $\text{BH}_2$  (réaction de désexcitation de  ${}^3\text{B}^*$  décrite ci-dessus).

### B.III.2 Quelle est l'expression de $\Phi_{\text{pinacol}}$ en présence de dioxygène ?

Ce qui change en présence de dioxygène, c'est l'approximation des états quasi stationnaire appliquée à  ${}^3\text{B}^*$  qui devient :

$$\frac{d[{}^3\text{B}^*]}{dt} = k_{\text{CIS}} [{}^1\text{B}^*] - [k_r[\text{BH}_2] + k'_{\text{nr}} + k_q[\text{O}_2]] [{}^3\text{B}^*] = 0$$

Ainsi, le rendement en pinacol a pour expression :

$$\Phi_{\text{pinacol}} = \frac{k_r \times k_{\text{CIS}} \times [\text{BH}_2]}{(k_f + k_{\text{CI}} + k_{\text{CIS}}) \times (k_r[\text{BH}_2] + k'_{\text{nr}} + k_q[\text{O}_2])}$$

### B.III.3 Calculer le pourcentage de réduction de $\Phi_{\text{pinacol}}$ en présence d'une concentration en benzhydrol de $0,1 \text{mol.L}^{-1}$ dans une solution aérée ( $[\text{O}_2] = 2.10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ ).

En absence de dioxygène

$$\frac{1}{\Phi_{\text{pinacol}}} = \frac{1}{\Phi_{\text{Tseul}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Tseul}} \times k_r \times \Phi_{\text{Tseul}}} \times \frac{1}{[\text{BH}_2]}$$

En présence de dioxygène

$$\frac{1}{\Phi_{\text{pinacol}}} = \frac{1}{\Phi_{\text{Tseul}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Tseul}} \times k_r \times \Phi_{\text{Tseul}}} \times \frac{1}{[\text{BH}_2]} + \frac{k_q[\text{O}_2]}{k_r \times \Phi_{\text{Tseul}}} \times \frac{1}{[\text{BH}_2]}$$

Application numérique :

$[\text{O}_2] = 0 \text{mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{BH}_2] = 0,1 \text{mol.L}^{-1} \rightarrow \Phi_{\text{pinacol}} = 0,6$

$[\text{O}_2] = 2 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{BH}_2] = 0,1 \text{mol.L}^{-1} \rightarrow \Phi_{\text{pinacol}} = 0,08$

On observe donc une réduction de rendement quantique en pinacol de 87% en présence de dioxygène.

#### B.III.4 Conclure quand à la pertinence du schéma cinétique présenté précédemment.

Cet effet désactivant du dioxygène n'est possible que sur l'état excité triplet de la benzophénone. Une diminution du rendement quantique en pinacol en présence de dioxygène montre donc l'importance de cet état triplet dans le mécanisme de photoréduction et apporte une preuve expérimentale au schéma cinétique qui propose une réaction entre  $BH_2$  et l'état excité triplet de la benzophénone.

Le naphthalène peut jouer le même rôle que le dioxygène sur cette réaction de photoréduction. Deux réactions peuvent être envisagées :

- la réaction de la benzophénone excitée à l'état triplet avec le naphthalène à l'état fondamental,
- la réaction de la benzophénone excitée à l'état singulet avec le naphthalène à l'état fondamental.

#### B.III.5 En vous aidant des diagrammes énergétiques présentés en annexe, déterminer le type de réaction ayant lieu entre la benzophénone excitée et le naphthalène.

Tout d'abord, le naphthalène ne peut désactiver l'état excité  $^1B^*$  de la benzophénone car son propre état singulet excité est plus haut en énergie que celui de la benzophénone (réaction thermodynamiquement défavorable).

De plus, nous avons vu précédemment que la conversion intersystème  $^1B^* \rightarrow ^3B^*$  était très rapide dans le cas de la benzophénone. On peut ainsi conclure en une réaction entre la benzophénone excitée à l'état triplet ( $E = 69 \text{Kcal.mol}^{-1}$ ) avec le naphthalène à l'état fondamental pour former le naphthalène excité à l'état triplet ( $E = 61 \text{Kcal.mol}^{-1}$ ) et la benzophénone à l'état fondamental. Cette réaction est exothermique.

#### B.III.6 Le document ci-dessous présente les domaines de transmission du quartz et du pyrex ainsi que les spectres d'absorption de la benzophénone et du naphthalène de 200 à 400 nm.

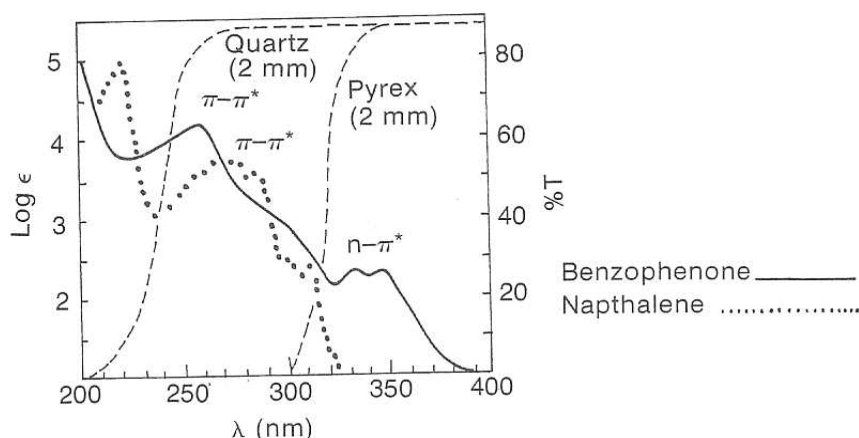


Figure 4 : domaines de transmission du quartz et du pyrex

Pour étudier l'influence du naphthalène sur la réaction de photoréduction de la benzophénone quel type de cuve semble le plus adapté ? Justifier votre réponse.

On mènera plutôt les expériences dans des cuves en pyrex pour s'assurer que le naphthalène n'absorbe pas de manière compétitive la lumière. Cette absorption compétitive pourrait être en effet une raison à la chute du rendement de photoréduction observée. Dans des tubes en pyrex on s'assure que seule une réaction entre le naphthalène à l'état fondamental et la benzophénone est à l'origine de la baisse de rendement.

## C. Applications analytiques de la spectroscopie de fluorescence

### C.I. Propriétés spectroscopiques du pyrène

Le pyrène, noté P, est une molécule qui, à l'état singulet excité  $^1P^*$  et en solution dans un hydrocarbure ou un alcool, a la propriété de former un complexe appelé excimère  $^1P_2^*$  selon le mécanisme suivant :

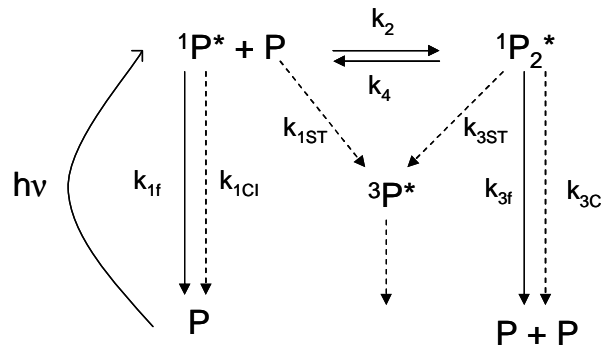


Figure 5 : mécanisme de formation de l'excimère du pyrène

Dans ce schéma,  $k_2$  est la constante de vitesse bimoléculaire pour la formation de l'excimère et  $k_4$  est sa constante de vitesse de dissociation. On posera  $k_1 = k_{1f} + k_{1Cl} + k_{1ST}$  et de même  $k_3 = k_{3f} + k_{3Cl} + k_{3ST}$ .

L'excimère  $^1P_2^*$  émet à une longueur d'onde plus grande que le monomère. Les figures ci-dessous représentent respectivement un diagramme énergétique de l'excimère et de deux monomères (figure A) et l'évolution du spectre de fluorescence d'une solution de pyrène dans l'éthanol avec la concentration (figure B).

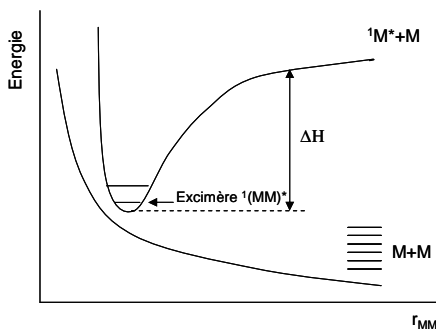


Figure A: diagramme énergétique du pyrène

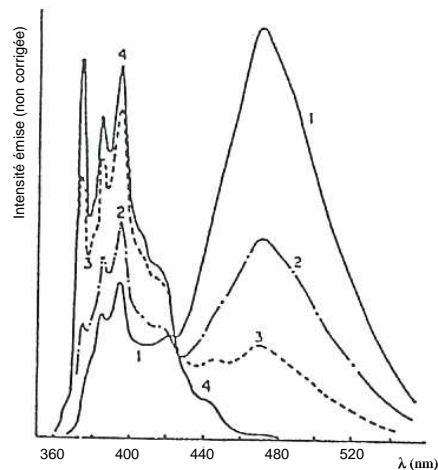


Figure B : spectres de fluorescence du pyrène dans l'éthanol à  $T = 298K$   
 (1) [Pyrène] =  $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (2) [Pyrène] =  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (3) [Pyrène] =  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  
 (4) [Pyrène] =  $2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Figure 6

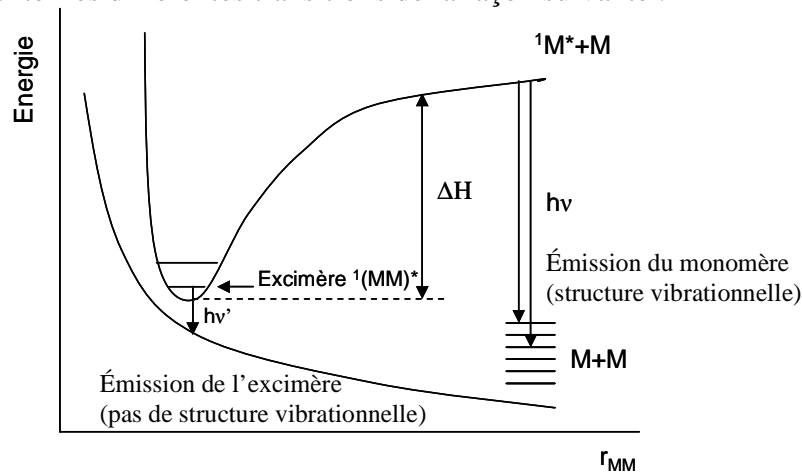
**C.I.1 Commentez ces deux figures. Représentez clairement sur la figure A où sont les transitions de fluorescence du monomère et de l'excimère. Expliquer l'absence de structure vibrationnelle sur le pic de fluorescence à grande longueur d'onde.**

La figure B présente l'évolution du spectre d'émission du pyrène à différentes concentrations. A faible concentration, nous avons le spectre d'émission du monomère  $^1P^*$ . Par contre, au fur et à mesure que l'on élève la concentration de pyrène, on voit apparaître une nouvelle bande d'émission qui est de plus en plus intense. Cette nouvelle émission a deux

caractéristiques : d'une part, elle se produit à plus grande longueur d'onde que le monomère ; d'autre part, elle n'est pas structurée. Cette bande correspond à l'émission de l'excimère du pyrène.

La figure A permet d'interpréter ces deux caractéristiques. Sur cette figure, la courbe inférieure représente l'énergie répulsive des deux molécules à l'état fondamental. Cette surface est dissociative et ne possède donc pas de structure vibrationnelle. La courbe supérieure représente l'énergie potentielle de deux molécules dont l'une est dans un état excité singulet. Cette courbe présente un minimum qui correspond à la distance d'équilibre dans l'excimère.

On peut représenter les différentes transitions de la façon suivante :



**C.I.2** On va supposer par la suite qu'on se place dans des conditions de température telles que  $k_4=0$ . On néglige alors la dissociation de l'excimère.

Déterminer les expressions qui décrivent l'évolution temporelle de  ${}^1P^*$  et  ${}^1P_2^*$  après une excitation laser supposée très brève (plus brève que le déclin du monomère).

D'après le schéma cinétique :

$$\frac{-d[{}^1P^*]}{dt} = (k_1+k_2[P]) [{}^1P^*]$$

$$\frac{-d[{}^1P_2^*]}{dt} = k_3[{}^1P_2^*]-k_2[P][{}^1P^*]$$

En résolvant ces deux équations différentielles (pour résoudre la seconde qui est une équation différentielle du deuxième ordre avec second membre, on applique la méthode de variation de la constante), on obtient les expressions suivantes :

$$[{}^1P^*] = [{}^1P^*]_0 \exp(-(k_1+k_2[P])t)$$

$$[{}^1P_2^*] = \frac{k_2[P][{}^1P^*]_0}{k_1+k_2[P]-k_3} (\exp(-k_3t) - \exp(-(k_1+k_2[P])t))$$

*Remarque* : compte tenu de ces équations, la fluorescence de l'excimère se présente comme la superposition de deux exponentielles, l'une croissante et l'autre décroissante. L'existence d'excimère rend donc le déclin de fluorescence non monoexponentiel.

**C.I.3** Le tableau suivant donne les durées de vie de fluorescence  $\tau_1$  de  ${}^1P^*$  pour diverses concentrations de pyrène dans l'éthanol à  $0^\circ\text{C}$  :

[Pyrène](mol.L <sup>-1</sup> )	0	2,8×10 <sup>-4</sup>	5,2×10 <sup>-4</sup>	7,4×10 <sup>-4</sup>	9,9×10 <sup>-4</sup>
τ <sub>1</sub> (ns)	450	192	127	100	83

En déduire la valeur de la constante de vitesse k<sub>2</sub> (en L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

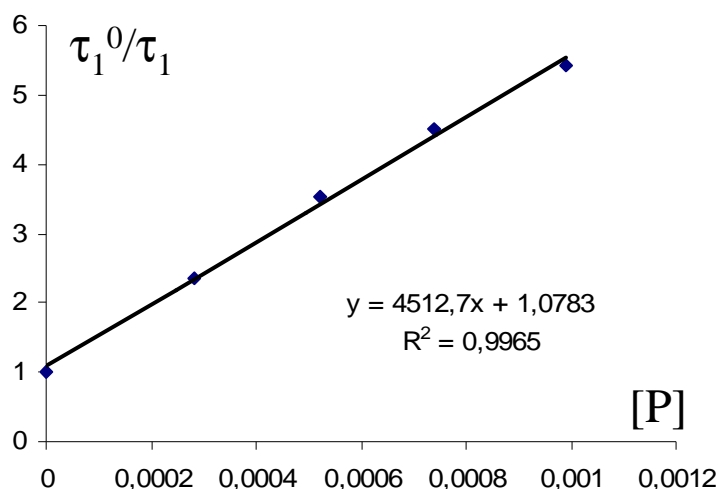
$$\tau_1 = 1/(k_1 + k_2[P])$$

$$\tau_1^0 = 1/k_1$$

D'où,

$$\frac{\tau_1^0}{\tau_1} = 1 + k_2 \tau_1^0 [P]$$

On trace donc τ<sub>1</sub><sup>0</sup>/τ<sub>1</sub> en fonction de [P].

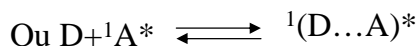
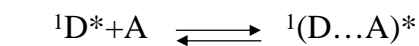


Application numérique : k<sub>2</sub> = 10<sup>10</sup> L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

#### C.I.4 Quelles différences existe-t-il entre un excimère et un exciplexe ?

Un excimère est un complexe à l'état excité entre une molécule à l'état fondamental et une molécule identique à l'état excité.

Un exciplexe est un complexe à l'état excité entre un donneur d'électrons D et un accepteur d'électrons A.



#### C.II. Construction de l'échelle Py de polarité

Le document ci-dessous présente les spectres de fluorescence du pyrène en solution dans l'hexane et dans l'acétonitrile.

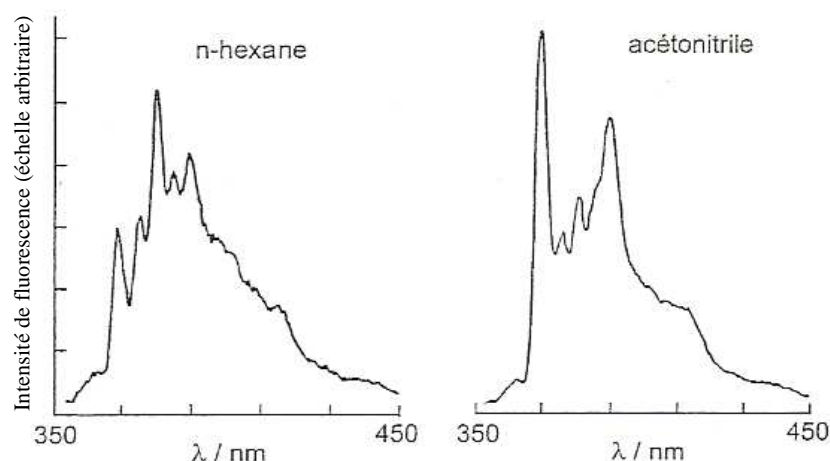


Figure 7 : spectre d'émission du pyrène dans différents solvants

### C.II.1 Commenter l'allure de ces deux spectres.

On observe l'émission du monomère pyrène dans les deux cas avec une structure vibronique. On remarque que lorsqu'on change de solvant l'intensité des bandes vibroniques varie. Par exemple, l'intensité de la première bande augmente fortement lorsqu'on passe de l'hexane à l'acétonitrile.

### C.II.2 Mesurer le rapport des intensités de fluorescence des première et troisième bandes vibroniques, noté $I_I/I_{III}$ dans les deux solvants.

Cas du n-hexane :  $I_I/I_{III} = 0,58$

Cas de l'acétonitrile :  $I_I/I_{III} = 1,79$

### C.II.3 A l'aide de vos connaissances sur les polarités respectives des solvants n-hexane et acétonitrile, exposer le principe de construction de l'échelle de polarité Py.

Les spectres de fluorescence du pyrène dans des solvants de diverses polarités (n-hexane solvant peu polaire, acétonitrile solvant polaire) montrent que la polarité d'un environnement peut être estimée en mesurant le rapport des intensités de fluorescence des première et troisième bandes vibroniques. Ce rapport est faible pour les solvants peu polaires (cas du n-hexane) et augmente avec la polarité du solvant ( $I_I/I_{III} = 2$  pour le diméthylsulfoxyde). Ces différentes valeurs de  $I_I/I_{III}$  constituent une échelle de polarité des solvants. Le document ci-dessous présente quelques exemples :

Valeurs du rapport  $I_I/I_{III}$  des intensités des bandes vibroniques I et III dans le spectre fluorescence du pyrène en solution dans divers solvants (Dong and Winnik, 1984).

solvant	constante diélectrique	échelle Py $I_I/I_{III}$
n-hexane	1,89	0,58
cyclohexane	2,02	0,58
benzène	2,28	1,05
toluène	2,38	1,04
chloroforme	4,80	1,25
acétate d'éthyle	6,02	1,37
acide acétique (glacial)	6,15	1,37
tétrahydrofurane	7,6	1,35
alcool benzylique	13,1	1,24
éthanol	25,1	1,18
méthanol	33,6	1,35
N,N-diméthylformamide	36,7	1,81
acétonitrile	37,5	1,79
diméthylsulfoxyde	46,7	1,95

### C.III. Analyse de milieux micellaires

En incorporant une sonde comme le pyrène, sensible à un changement de polarité, au sein de systèmes susceptibles de donner lieu à des micro-domaines hydrophobes en solution aqueuse, il est possible de mettre en évidence l'existence de tels domaines. Nous allons mettre à profit cette propriété de la sonde pyrène pour l'étude de milieux micellaires et plus particulièrement pour déterminer des grandeurs caractéristiques de ces milieux : la concentration micellaire critique (C.M.C.) et le nombre d'agrégation ( $N_{ag}$ ).

#### C.III.1 Définir les notions de concentration micellaire critique et de nombre d'agrégation.

- Concentration micellaire critique : concentration à partir de laquelle les molécules tensioactives s'organisent en micelles en solution.
- Nombre d'agrégation : nombre moyen de molécules de tensioactif par micelle.

C.III.2 Le document ci-dessous présente les spectres de fluorescence du pyrène dans une solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium. Pour le spectre 1, la concentration en lauryl sulfate de sodium (NaLS) est inférieure à sa C.M.C.. Pour le spectre 2, la concentration en lauryl sulfate de sodium (NaLS) est supérieure à sa C.M.C.

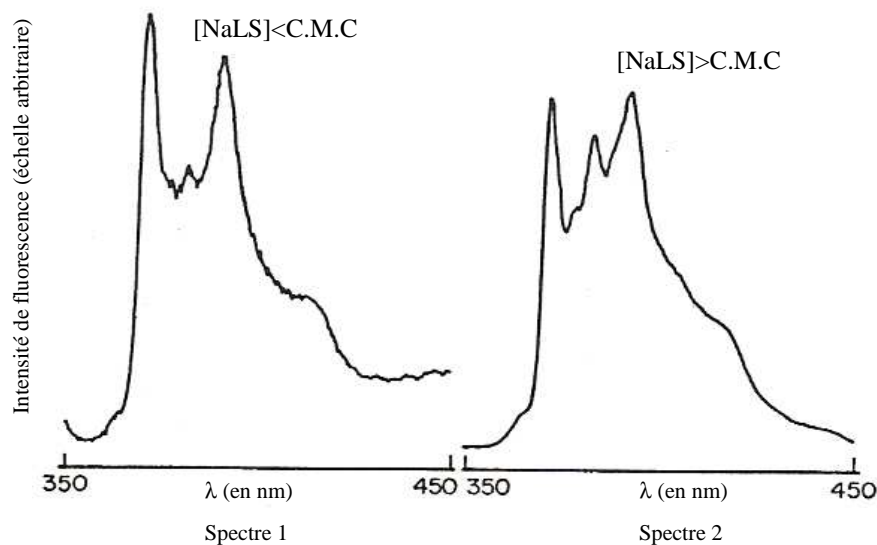
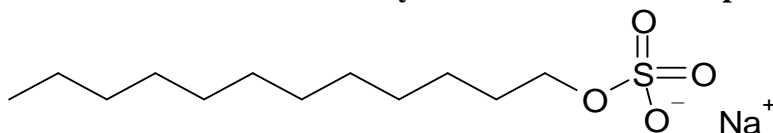


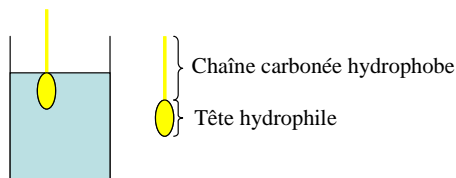
Figure 8 : spectres d'émission du pyrène pour des concentrations en lauryl sulfate de sodium inférieure (spectre1) et supérieure (spectre2) à la C.M.C.

C.III.2.a La structure du lauryl sulfate de sodium est présentée ci-dessous :



**Justifier l'existence de propriétés tensioactives pour cette molécule.**

Cette molécule présente à la fois une chaîne carbonée à 12 atomes de C qui lui confère un caractère hydrophobe et un groupement sulfate chargé qui lui confère un caractère hydrophile. En présence d'une interface eau-air, par exemple, cette molécule va s'adsorber à la surface comme décrit sur le schéma ci-dessous :



Ceci a pour conséquence d'abaisser la tension superficielle; d'où le terme tensioactif (actif en surface).

**C.III.2.b Pour le spectre 1, on mesure un rapport  $I_I/I_{III} = 1,51$ . Pour le spectre 2, on mesure un rapport  $I_I/I_{III} = 1,11$ . Interpréter ces résultats.**

En dessous de la C.M.C., le lauryl sulfate de sodium est sous forme monomère en solution. Le pyrène est donc dans un environnement relativement polaire (valeur du rapport  $I_I/I_{III}$  élevée). Au-delà de la C.M.C. des micelles existent en solution. Ces assemblages supramoléculaires présentent la particularité de posséder un cœur peu polaire. Le pyrène, moléculaire relativement hydrophobe, va se solubiliser préférentiellement au cœur des micelles et son environnement va donc subir un changement de polarité qui est visible sur le spectre de fluorescence. La chute de polarité de l'environnement du pyrène se traduit par la diminution du rapport  $I_I/I_{III}$  observée.

**C.III.3 Le rapport  $I_{III}/I_I$  a été mesuré pour différentes concentrations de lauryl sulfate de sodium en solution. Le document ci-dessous présente les résultats obtenus.**

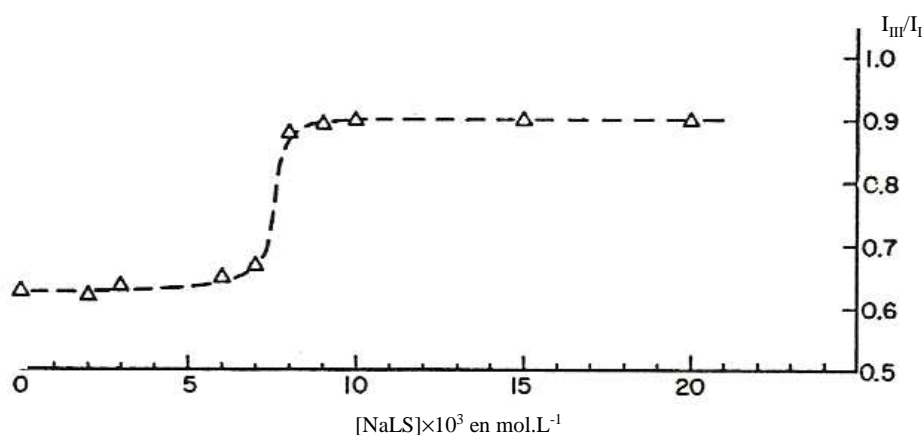


Figure 9 : évolution de la valeur du rapport  $I_{III}/I_I$  avec la concentration en lauryl sulfate de sodium

**A partir de ces données, déterminer la concentration micellaire critique du lauryl sulfate de sodium.**

La C.M.C. est la concentration en tensioactif à partir de laquelle il y a formation de micelles et donc changement de polarité de l'environnement du pyrène et donc variation brusque de la valeur du rapport  $I_{III}/I_I$  (ou  $I_I/I_{III}$ ).

Cette brusque variation nous permet de déterminer la C.M.C. Sur le document, on lit :

$$C.M.C.(NaLS) = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

**C.III.4 Cette technique de détermination des C.M.C. a été utilisée pour différents tensioactifs. Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.**

tensioactif	C.M.C. (en mol.L <sup>-1</sup> )
Bromure de cétyltriméthylammonium	8,0×10 <sup>-4</sup>
Bromure de décyltriméthylammonium	6,0×10 <sup>-2</sup>
Bromure de dodécyltriméthylammonium	1,5×10 <sup>-2</sup>
Triton X-100 (tensioactif non ionique)	2,4×10 <sup>-4</sup>

**Commenter les différentes valeurs de C.M.C. présentées dans le tableau.**

On constate tout d'abord que la C.M.C. du tensioactif non ionique Triton X100 est plus faible que les autres C.M.C. qui correspondent à des tensioactifs cationiques. D'une manière générale, les tensioactifs non ioniques forment plus facilement des micelles (c'est-à-dire à une concentration plus faible) que les tensioactifs ioniques (anioniques et cationiques) car étant moins polaires, ils présentent moins d'interaction avec l'eau et sont donc moins solubles sous forme monomérique que leurs homologues ioniques.

Dans la série des trois tensioactifs cationiques, on constate que la C.M.C. diminue lorsque le caractère hydrophobe de la molécule augmente (c'est-à-dire la longueur de la chaîne carbonée augmente). En effet :

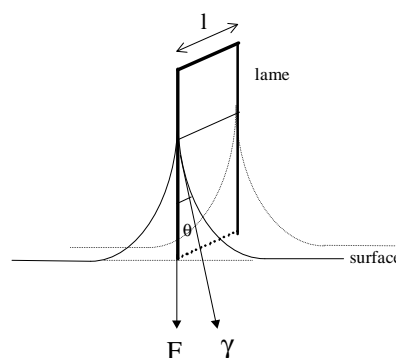
- Bromure de décyltriméthylammonium : chaîne à 10 atomes de C.
- Bromure de dodécyltriméthylammonium : chaîne à 12 atomes de C.
- Bromure de cétyltriméthylammonium : chaîne à 16 atomes de C.

Une fois encore, plus la molécule est hydrophobe, moins elle « se sent bien » sous forme monomérique en solution et plus elle a tendance à micelliser rapidement, c'est-à-dire pour une concentration faible en tensioactif.

**C.III.5 Proposer une autre technique permettant de déterminer des C.M.C. et exposer brièvement son principe.**

A partir de la C.M.C., plusieurs propriétés du système changent : turbidité, tension de surface, pression osmotique, etc... On utilise généralement la technique de mesure de tension superficielle pour déterminer cette concentration particulière.

Pour réaliser ces mesures de tension superficielle, la méthode de la lame de Wilhelmy est couramment utilisée. Le dispositif est constitué d'une lame de platine dépolie suspendue à une balance électromagnétique. Cette lame est plongée dans la solution étudiée puis remontée jusqu'à ce que son bord inférieur affleure la surface et provoque la formation d'un ménisque. A ce moment, la force mesurée par la balance pour compenser le poids est de la forme :  $F=2.\gamma.l.\cos\theta$  .

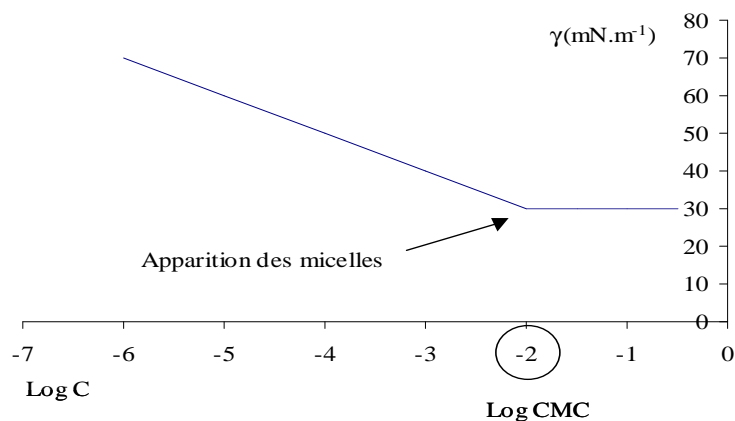


L'angle de contact  $\theta$  n'étant pas mesurable expérimentalement et le mouillage de la lame étant quasi total, on utilise cette formule avec une valeur de  $\theta$  nulle. On a alors :  $\gamma = F/(2.l)$ . Ceci nous permet, connaissant  $F$  et  $l$  de calculer  $\gamma$ . Gibbs a étudié les variations de tension superficielle causées par de faibles ajouts de tensioactifs. Il a établi une équation qui permet de relier la quantité de tensioactif en solution  $C$  à la variation de tension superficielle  $d\gamma$ .

$$\frac{d\gamma}{d \log C} = -2,303.R.T.\Gamma$$

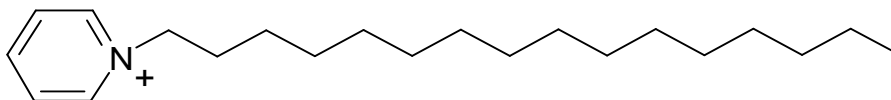
$C$  : concentration totale en tensioactif  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )  
 $T$  : température en Kelvin  
 $\Gamma = n/A$ : concentration d'excès de surface du tensioactif

Cette relation met en évidence les propriétés de surface des molécules tensioactives. En effet, quand on augmente progressivement la quantité de tensioactifs en solution, ces molécules vont dans un premier temps s'adsorber à l'interface liquide/air et diminuer ainsi la tension superficielle. En solution, les molécules tensioactives sont dans un premier temps solubilisées sous forme de monomères jusqu'à une certaine concentration, la concentration micellaire critique, à partir de laquelle elles s'organisent en micelles. Une fois les micelles formées, l'ajout de molécules tensioactives n'a plus d'influence sur la tension superficielle ( $\gamma$  constante). Ainsi, le tracé de l'évolution de la tension superficielle  $\gamma$  en fonction de  $\log C$  permet une évaluation graphique de la cmc d'une molécule donnée.



Nous allons à présent nous intéresser à l'utilisation de la sonde pyrène pour la détermination du nombre d'agrégation. La méthode utilisée, proposée initialement par Turro et Yekta, exploite le phénomène de désactivation de fluorescence du pyrène par le cétypyridinium. Les deux molécules pyrène (noté P) et cétypyridinium (noté C) sont hydrophobes et leurs constantes de partage entre la phase aqueuse et la micelle sont telles qu'on les retrouve presque entièrement incorporées dans le cœur des micelles lorsqu'elles sont ajoutées à une solution micellaire. Dans ce cas, on obtient une grande concentration locale de pyrène et de cétypyridinium et l'extinction de fluorescence devient plus efficace.

**C.III.6 Quelle est la formule semi-développée de l'ion cétypyridinium ? Quelles propriétés peut-on prévoir pour cette molécule ?**



Chaîne hydrophobe à 16 atomes de C. Tête polaire pyridinium.  
On peut donc prévoir des propriétés tensioactives pour cette molécule.

Dans les expériences suivantes, on se place à des concentrations en cétylpyridinium telles qu'on puisse négliger ces propriétés.

**C.III.7 L'hypothèse de base de cette méthode est que la présence d'une seule molécule de cétylpyridinium dans la micelle est suffisante pour désactiver toutes les molécules de pyrène dans cette micelle.**

**Quelle propriété du pyrène permet de valider cette hypothèse ?**

Cette hypothèse est valide dans la mesure où la durée de vie de fluorescence du pyrène est suffisamment longue.

La distribution en pyrène et en cétylpyridinium dans la micelle peut être décrite par une statistique de Boltzmann.

On note  $P_n$ , la probabilité de trouver  $n$  molécules de désactivateur (cétylpyridinium) dans une micelle.  $\langle C \rangle$  est le nombre moyen de molécules de désactivateur (cétylpyridinium) par micelle. Alors :

$$P_n = \frac{\langle C \rangle^n}{n!} \exp(-\langle C \rangle)$$

On note de plus,  $[M]$  la concentration en micelles et  $[C]$  la concentration globale de désactivateurs.

**C.III.8.a Exprimer  $\langle C \rangle$  en fonction de  $[M]$  et de  $[C]$ .**

$$\langle C \rangle = [C]/[M]$$

**C.III.8.b A quoi correspond  $P_0$ ? Une réponse détaillée est attendue.**

$P_0$  correspond à la probabilité de trouver 0 molécules de désactivateur dans une micelle. En d'autres termes, si aucun désactivateur ne se trouve avec le pyrène dans la micelle, la fluorescence du pyrène n'est pas désactivée.  $P_0$  représente donc la probabilité que la fluorescence du pyrène ne soit pas désactivée.

**C.III.8.c On note :**

- **$N$  : le nombre de molécules de pyrène émettant de la fluorescence**
- **$N_0$  : le nombre de molécules de pyrène total**
- **$I$  : l'intensité de fluorescence en présence de désactivateur ( $C$ )**
- **$I_0$  : l'intensité de fluorescence en absence de désactivateur.**

**Exprimer le rapport  $I/I_0$  en fonction de  $N/N_0$  puis en fonction de  $[M]$  et de  $[C]$ .**

$I$  est proportionnelle au nombre de molécules de pyrène émettant de la fluorescence.

$I_0$  est proportionnelle au nombre de molécules de pyrène total (cas où il n'y a pas de désactivateur donc toutes les molécules fluorescent).

D'où  $I/I_0 = N/N_0$ .

Or,  $P_0 = \exp(-\langle C \rangle)$  est la probabilité que la fluorescence du pyrène ne soit pas désactivée. Cette probabilité est donc aussi égale au rapport du nombre de molécules de pyrène émettant de la fluorescence sur le nombre de molécules de pyrène total ( $N/N_0$ ).

Ainsi,  $I/I_0 = \exp(-\langle C \rangle) = \exp(-[C]/[M])$

### C.III.9 On note :

- **S** : la concentration en tensioactif étudié dans le milieu
- **CMC** : la concentration micellaire critique de ce tensioactif
- **N<sub>ag</sub>** : le nombre d'agrégation des micelles formées par ce tensioactif

### Exprimer [M] en fonction de [S], CMC et N<sub>ag</sub>.

La concentration totale en tensioactif participant aux micelles est : [S]-C.M.C. (en effet, une fois les micelles formées, la C.M.C. représente la concentration en tensioactif monomère, c'est-à-dire n'intervenant pas dans la formation des micelles, dans le milieu).

D'où, d'après la définition du nombre d'agrégation précédemment donnée :

$$[M] = ([S] - \text{C.M.C.}) / N_{ag}$$

### C.III.10 Dédire des questions précédentes la relation suivante :

$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \frac{[C] \times N_{ag}}{[S] - \text{CMC}}$$

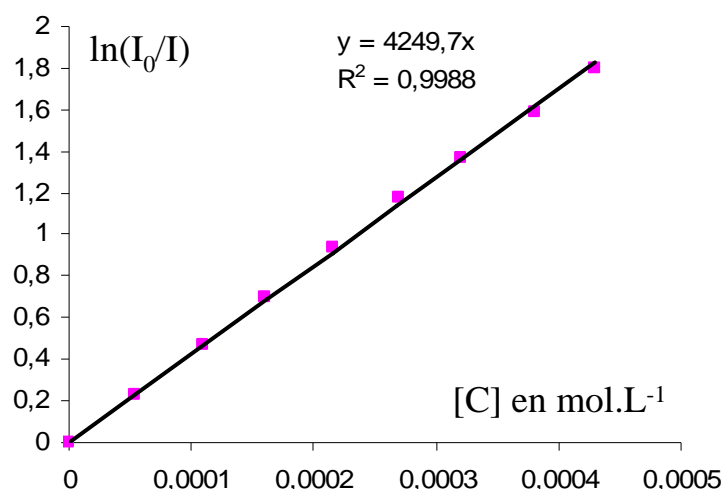
$\ln(I_0/I) = [C]/[M]$  et en reprenant l'expression de [M] précédemment établie, on retombe sur cette formule.

**C.III.11 L'influence de la concentration en désactivateur (cétypyridinium) sur l'intensité de fluorescence du pyrène en présence d'une solution micellaire de lauryl sulfate de sodium a été étudiée ([S] =  $2,08 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, [P] =  $3,8 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>). Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :**

<b>ln (I<sub>0</sub>/I)</b>	<b>0</b>	<b>0,23</b>	<b>0,47</b>	<b>0,70</b>	<b>0,94</b>	<b>1,18</b>	<b>1,37</b>	<b>1,59</b>	<b>1,80</b>
<b>[C]×10<sup>4</sup> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0</b>	<b>0,54</b>	<b>1,10</b>	<b>1,60</b>	<b>2,15</b>	<b>2,70</b>	<b>3,20</b>	<b>3,80</b>	<b>4,30</b>

**Déterminer à partir du modèle précédemment établi le nombre d'agrégation des micelles de lauryl sulfate de sodium.**

On trace  $\ln(I_0/I)$  en fonction de [C].



La pente est égale à  $N_{ag}/([S]-C.M.C.)$ . Nous avons déterminé précédemment pour le lauryl sulfate de sodium une C.M.C. égale à  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . D'où,  $N_{ag} = 54$  molécules par micelles.

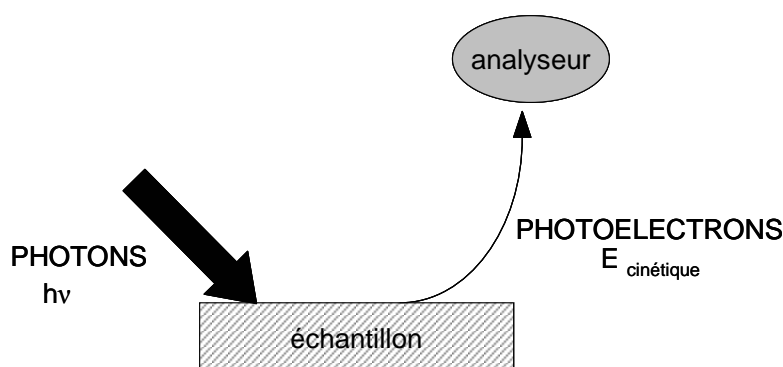
# CORRECTION

## SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS

### I. Généralités sur la spectroscopie de photoélectrons

#### I.1 Rappeler brièvement le principe de cette spectroscopie.

Cette spectroscopie repose sur l'irradiation d'un échantillon par un rayonnement monochromatique et hautement énergétique. Cette énergie est en général suffisante pour ioniser la molécule. Un électron est éjecté avec une énergie cinétique  $(1/2)mv_e^2$  et c'est cette énergie cinétique qui est mesurée par un détecteur après passage des électrons dans un analyseur électrostatique.



On remonte au potentiel d'ionisation (PI) par la conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + \text{PI}$$

#### I.2 L'interprétation des spectres de photoémission d'électrons repose sur une approximation appelée théorème de Koopmans. Énoncer ce théorème. Quelles hypothèses implique-t-il ?

D'après le théorème de Koopmans,  $\text{PI} = -E(\text{O.M.})$ , avec  $E(\text{O.M.})$  l'énergie de l'orbitale moléculaire dont a été extrait l'électron. Ce théorème ignore le fait que les électrons restants ajustent leur distribution après ionisation (toute réorganisation électronique et géométrique sont négligées).

#### I.3 D'un point de vue expérimental, les sources de rayonnement utilisées se situent au moins dans la région ultraviolette du spectre et avec des longueurs d'onde inférieures à 200nm environ. Justifier ce fait expérimental.

Les sources de rayonnement utilisées doivent être capables d'induire l'arrachement d'un électron. Or, les énergies d'ionisation des molécules sont de plusieurs électronvolts, même pour des électrons de valence. Il est donc nécessaire de travailler avec des sources de rayonnement se situant dans la région ultraviolette du spectre électromagnétique.

#### I.4 De nombreuses expériences sont réalisées avec une radiation produite par une décharge dans de l'hélium : la raie de l'hélium He(I), correspondant à la transition $1s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2$ , se situe à 58,43nm, ce qui correspond à des photons de 21,22 eV. Son utilisation relève de la technique de spectroscopie de photoélectrons dans l'ultraviolet (ou UPS, pour Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy).

Quel type d'électrons cette technique permet-elle d'étudier ? Quelles informations peut-on tirer de l'exploitation de spectres UPS ?

Les électrons étudiés sont les électrons de valence. On va pouvoir remonter à des informations relatives aux orbitales moléculaires (énergie, nature).

**I.5 On utilise également comme source ionisante des rayons X. Dans ce cas, la technique est appelée spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy). Quelles différences existe-t-il entre les techniques UPS et XPS ? Une réponse détaillée concernant les électrons étudiés et les informations obtenues est attendue.**

Le rayonnement utilisé en spectroscopie XPS est encore plus énergétique qu'en spectroscopie UPS. On va pouvoir étudier les électrons de cœur. En première approximation, les énergies des électrons de cœur sont insensibles aux liaisons entre atomes (contrairement aux électrons de valence), car ils sont trop solidement liés pour être affectés par les variations accompagnant la formation de liaisons ; c'est pourquoi les énergies d'ionisation de cœur sont caractéristiques de l'atome individuel plutôt que de la molécule. La spectroscopie XPS va donc apporter des renseignements sur la nature des atomes présents dans l'échantillon étudié.

La suite de ce problème propose une étude successive des spectroscopies UPS et XPS.

## II. La spectroscopie de photoélectrons dans l'UltraViolet

Dans cette partie, on se propose d'interpréter le spectre de photoélectrons du monoxyde de carbone.

### II.A Structure électronique et étude de quelques propriétés de CO

II.A.1 On indique dans le tableau ci-dessous l'énergie d'ionisation en eV des sous-couches électroniques d'un atome neutre libre à l'état fondamental.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	58	115	192	288	406	538	654	870
2s	5,4	9,3	12,9	16,6	20,3	28,5	37,9	48,5
2p	-	-	8,3	11,3	14,5	13,6	18,4	21,6

Tableau 1

**II.A.1.a En rappelant les critères physiques d'interaction, quelles sont les orbitales atomiques (O.A) des atomes de carbone et d'oxygène susceptibles d'interagir ? On négligera dans un premier temps toute interaction entre des O.A distantes en énergie de plus de 10 eV.**

Deux critères gouvernent la force de l'interaction entre deux orbitales atomiques (O.A)  $\phi_1$  et  $\phi_2$  :

- l'intégrale de recouvrement  $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$
- la différence d'énergie  $\Delta E$  entre les 2 O.A (si différentes)

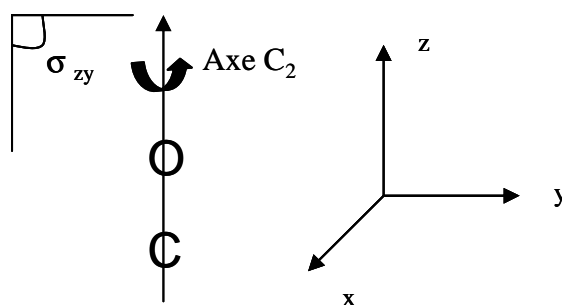
Dans le cas de deux O.A différentes, la stabilisation du système d'orbitales moléculaires (O.M) formé par rapport au système de deux O.A isolées est proportionnelle à  $S^2/\Delta E$ . Ainsi, plus  $S$  augmente et plus  $\Delta E$  diminue, plus l'interaction est forte.

*Orbitales atomiques du C et de l'O susceptibles d'interagir*

- Critère 1 : Recouvrement  $S$

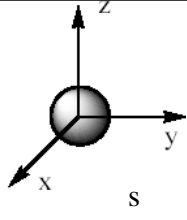
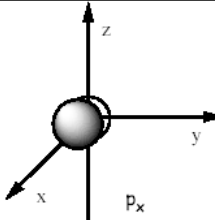
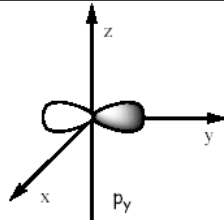
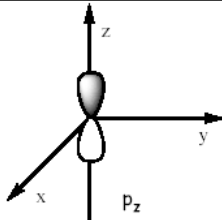
Pour savoir si  $S$  est élevée ou non, on recourt à des considérations de symétrie pour classer les O.A susceptibles de conduire à une interaction. On classe les OA par rapport aux éléments de

symétrie de la molécule finale (CO). CO a pour groupe de symétrie  $C_{\infty v}$ . Si on choisit deux éléments de symétrie qui permettent de distinguer les différentes O.A :



### Eléments de symétrie

Les atomes O et C présentent des O.A de symétrie s et p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ). On regarde la symétrie de ces orbitales par rapport aux deux éléments de symétrie choisis ci-dessous :

				
	S	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$C_2$	S	AS	AS	S
$\sigma_{yz}$	S	AS	S	S

S : symétrique

AS : antisymétrique

Ainsi, les orbitales  $p_z$  et s pourront interagir deux à deux ( $s/s$ ,  $p_z/p_z$ ) et de façon croisée ( $s/p_z$ ). Les orbitales  $p_x$  donneront un recouvrement non nul (idem pour  $p_y$ ).

- Critère 2 : Ecart énergétique  $\Delta E$

On applique le critère fourni dans l'énoncé :  $\Delta E < 10 \text{ eV}$ . Attention, dans le tableau ce sont les potentiels d'ionisation qui sont donnés :  $PI = -E_i$ . Les O.A de cœur  $1s_C$ ,  $1s_O$  n'interviennent pas. Pour les autres O.A :

	négligées			
O.A	$2s_C - 2s_O$	$2p_z - 2p_z$	$2p_z - 2s_O$	$2p_z - 2s_C$
$\Delta E$ (eV)	11,9	2,3	17,2	3,0

Idem pour  $2p_x - 2p_x$  et  $2p_y - 2p_y$

Conclusion : interaction entre

- $2p_{xC}-2p_{xO}$  (interaction à deux O.A)
- $2p_{yC}-2p_{yO}$  (interaction à deux O.A)
- $2s_C, 2p_{zC}$  et  $2p_{zO}$  (interaction à trois O.A)

**II.A.1.b On obtient deux types d'interaction. Indiquer leur symétrie ainsi que leur force relative.**

Les deux types d'interaction sont :

- interaction  $\pi$  : recouvrement latéral des O.A  $2p_x$  (C,O) et  $2p_y$  (C,O)
- interaction  $\sigma$  : recouvrement axial des O.A ( $2p_z, 2s$ )(C) et  $2p_zO$

Force relative : interaction  $\sigma >$  interaction  $\pi$  .

**II.A.1.c Tracer schématiquement le diagramme d'orbitales moléculaires provisoire résultant et représenter graphiquement la forme des orbitales moléculaires correspondantes.**

On propose le diagramme suivant :

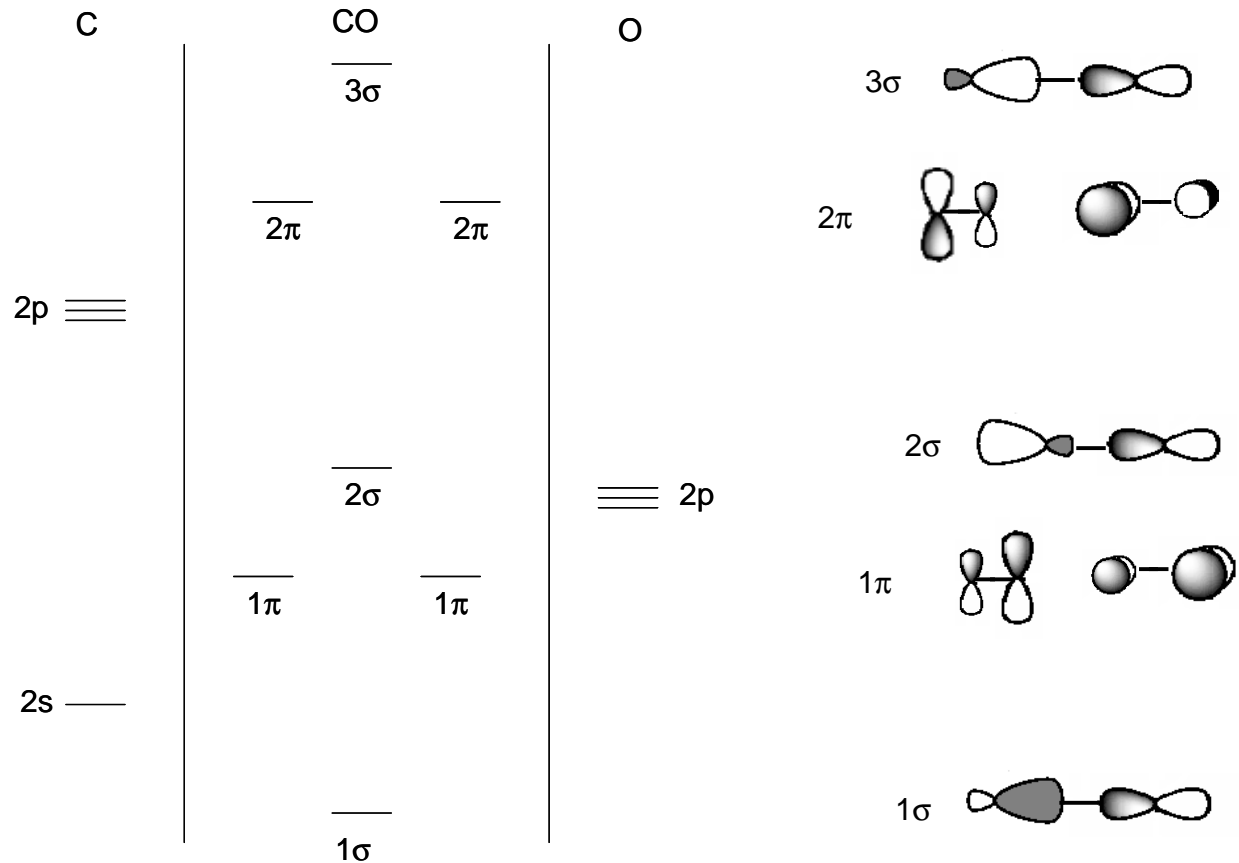
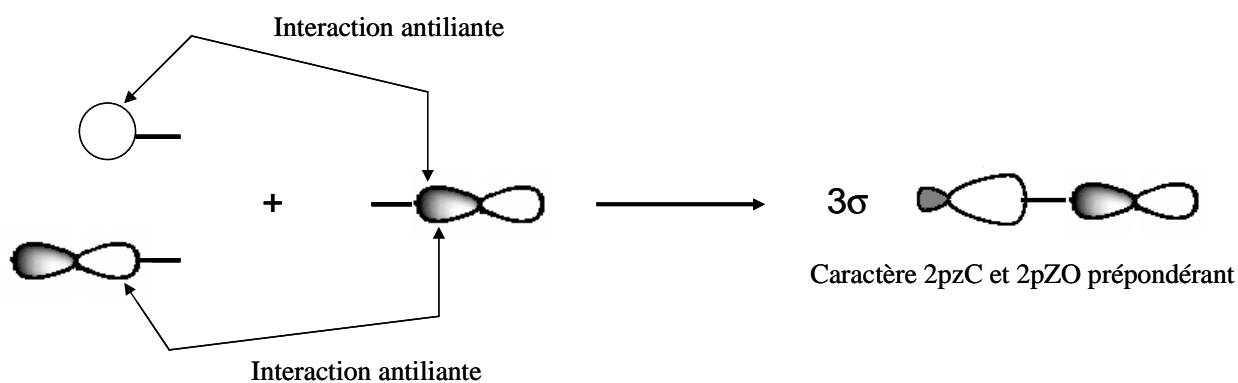
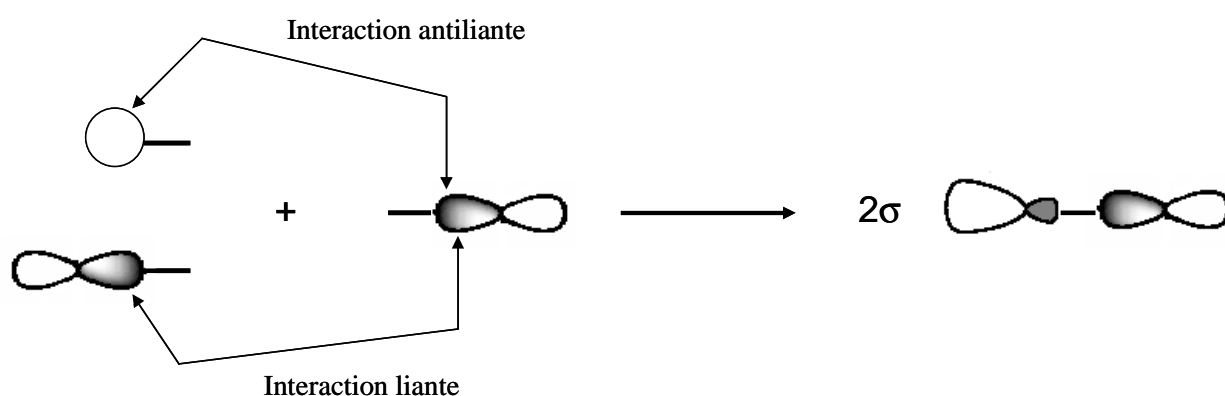
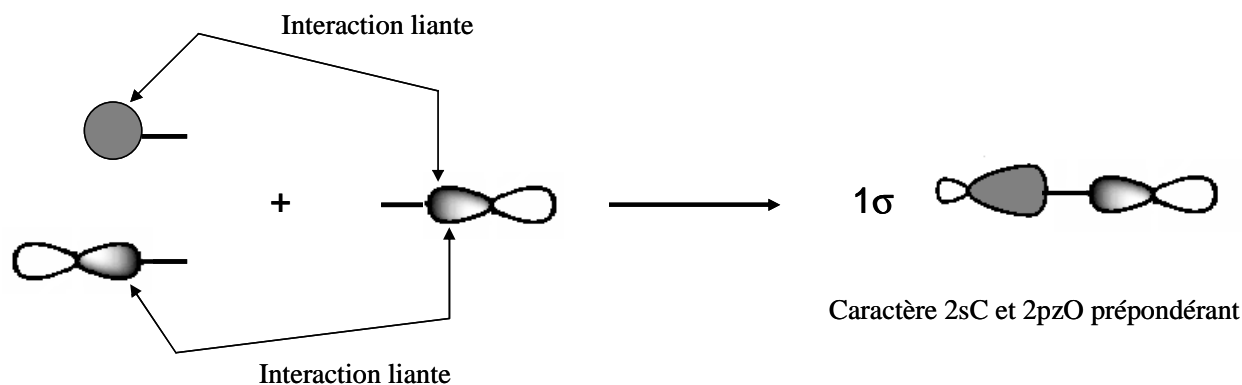


Diagramme d'orbitales moléculaires de CO

Forme des orbitales moléculaires

Justification de la forme des orbitales moléculaires issues d'une interaction à 3 O.A :



**II.A.2 En réalité, pour décrire correctement les propriétés électroniques de CO, il faut tenir compte de toutes les interactions et précisément de celles qui avaient été négligées sur des critères énergétiques. Quels sont les facteurs physiques à l'origine de cette interaction ?**

Bien que les différences énergétiques soient élevées, l'interaction entre 2sO et 2sC, ainsi que 2pzC et 2sO n'est pas négligeable suite au recouvrement  $\sigma$  important.

**II.A.3 La description exacte des O.M de CO, rendue complexe par la présence de ces interactions, a nécessité le recours à des calculs théoriques de chimie quantique. La forme des O.M obtenues par ces calculs est fournie ci-dessous :**

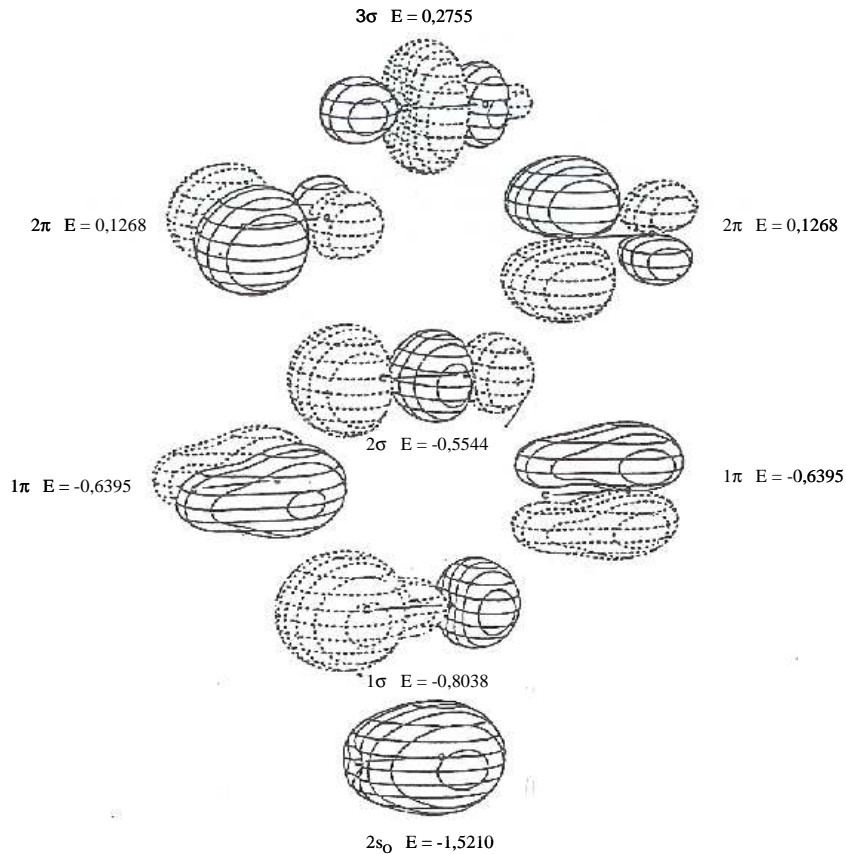


Figure 10 : diagramme d'orbitales moléculaires de CO

**II.A.3.a Indiquer la configuration électronique fondamentale de CO.**

On ne considère que les électrons de valence : 4 électrons pour le C, 6 électrons pour l'O, soit 10 électrons au total à placer sur le diagramme.

Règles de remplissage :

- par ordre d'énergie croissante (Règle de Klechkowsky)
- avec au maximum deux électrons par orbitale moléculaire et de spin opposé (principe d'exclusion de Pauli)
- dans le cas d'orbitales moléculaires dégénérées, on remplit pour obtenir le plus grand nombre de spin parallèles.

$$(2s_0)^2(1\sigma)^2(1\pi)^4(2\sigma)^2$$

**II.A.3.b Préciser le caractère liant, non liant et antiliant de ces O.M ainsi que la nature des O.A qui ont participé à leur construction.**

$2s_0$ } $1\sigma$ } liantes $2\sigma$ ← nonliante $3\sigma$ ← antiliante	Interaction à 4 orbitales : $2s_0$ , $2p_z$ O, $2p_z$ C et $2s$ C dont le poids et la combinaison varie en fonction de l'O.M formée
$1\pi$ ← liante $2\pi$ ← antiliante	

#### II.A.4 Le moment dipolaire de CO est de 0,12 Debye et est orienté de C vers O. Le diagramme d'O.M peut-il rendre compte de ce faible moment dipolaire et de son orientation ?

L'existence d'un moment dipolaire traduit une distorsion du nuage électronique par rapport au barycentre des charges nucléaires. Le diagramme d'O.M ne présente pas d'atome pour lequel la densité électronique est franchement développée et rend donc compte de la faiblesse du moment dipolaire pour cette molécule.

Le schéma de Lewis de cette molécule est :



Cependant, l'atome d'oxygène est le plus électro-négatif. La tendance est donc antagoniste.

#### II.A.5 La toxicité de CO est bien connue. Cette molécule se lie au fer(II) des hèmes des cytochromes oxydases ou de l'hémoglobine et bloque la respiration. La constante d'association de CO à l'hémoglobine est de $2 \cdot 10^7$ tandis qu'elle est de $5,5 \cdot 10^4$ pour le dioxygène. A l'aide du diagramme d'O.M de CO, comment peut-on expliquer une telle différence d'affinité ?

Les métaux de transition du bloc d sont connus pour former des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  avec des ligands grâce à leurs orbitales atomiques d. Le ligand CO de par sa structure électronique présentant une O.M  $\pi^*$  vacante relativement basse en énergie est un ligand à la fois  $\sigma$  donneur et  $\pi$  accepteur. Ce caractère  $\pi$  accepteur traduit l'existence d'un phénomène de rétrodonation entre le métal et le ligand extrêmement stabilisant et à l'origine de la très forte affinité du Fe pour le ligand CO. En revanche,  $\text{O}_2$  ne possède pas d'O.M  $\pi^*$  vacante (configuration électronique :  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^4$ ). L'orbitale moléculaire  $\pi_u$  interagit avec une O.A  $dx^2-y^2$  vacante du métal selon un mode  $\sigma$  donneur uniquement ; d'où la plus grande affinité du Fe pour CO que pour  $\text{O}_2$ .

*Remarque* : Un individu asphyxié au monoxyde de carbone sera placé sous atmosphère suroxygénée pour déplacer l'équilibre de complexation et entraîner le relargage de CO.

### II.B Spectroscopie UPS du monoxyde de carbone

Le spectre UPS du monoxyde de carbone est représenté ci-dessous :

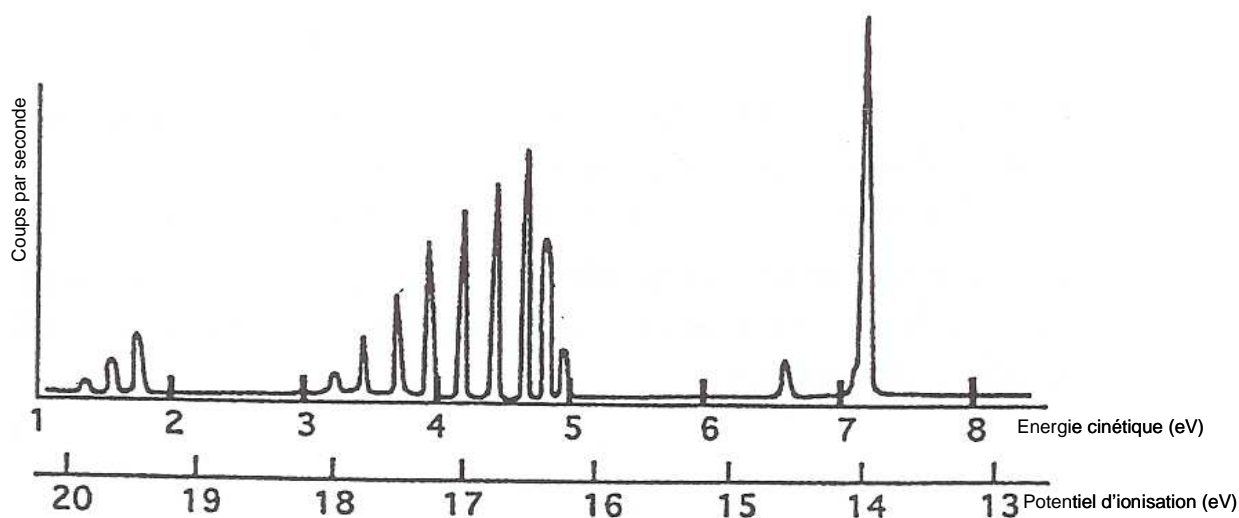


Figure 11 : Spectre de photoélectrons UPS du monoxyde de carbone

Ce spectre se compose de trois bandes dont certaines présentent une structure fine. L'énergie des premiers pics de chaque bande ainsi que l'écart entre les pics d'une même bande sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Bande n°	1	2	3
Potentiel d'ionisation (eV)	14,01	16,53	19,68
Ecart (cm <sup>-1</sup> )	2160	1610	1990

Tableau 2

### II.B.1 Calculer la longueur d'onde du rayonnement UV incident.

D'après le principe de conservation de l'énergie :  $h\nu = E_{\text{cinétique}} + \text{PI}$

D'où, d'après le graphe,  $h\nu = 20 \text{ eV}$ , soit  $\nu = 3,2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Comme  $\lambda = c/\nu$ ,  $\lambda = 62 \text{ nm}$ , ce qui correspond bien au domaine UV du spectre électromagnétique.

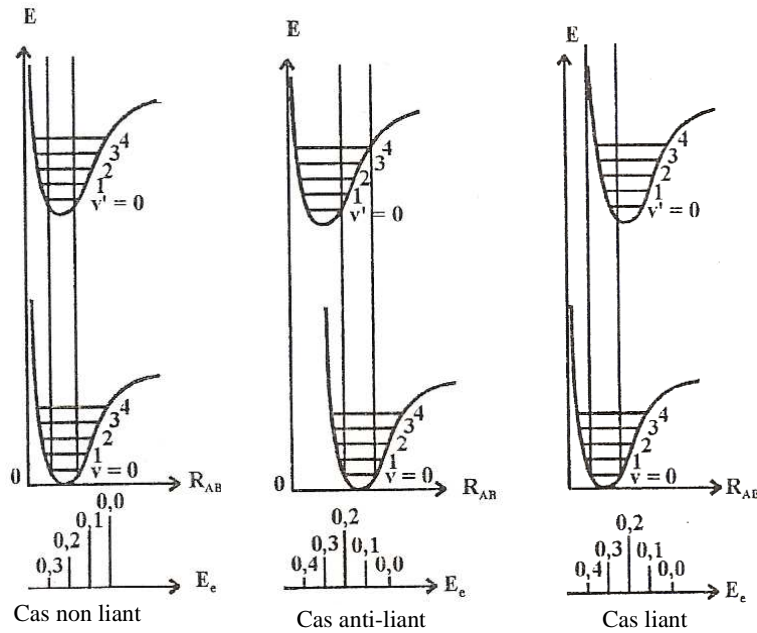
### II.B.2 Quelle est la nature des transitions responsables des structures fines ?

La structure fine résulte de l'existence de niveaux vibrationnels dans l'état ionisé. En effet, lors de la transition  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+$ , alors qu'initialement la molécule est au niveau fondamental  $\nu = 0$ , l'ion formé peut être dans un état vibrationnel aussi bien fondamental qu'excité. On obtient alors autant de pics qu'il y a de potentiels d'ionisation :

$h\nu = E_{\text{cinétique}} + \text{PI} + E_{\text{vib}}^*$  où  $E_{\text{vib}}^*$  est l'énergie utilisée pour porter l'ion dans un état vibrationnel excité.

### II.B.3 Interpréter le spectre en termes d'orbitales moléculaires liantes, non liantes ou antiliantes. Ce spectre est-il en accord avec la configuration électronique fondamentale que vous avez proposée dans la partie A en vous aidant du diagramme d'O.M de la molécule de monoxyde de carbone.

La compréhension de la structure vibrationnelle passe par l'application du principe de Franck-Condon. Une transition électronique se fait de façon « verticale » (les noyaux n'ont pas le temps de bouger au cours de la transition). Or, une transition d'un état électronique à un autre fait intervenir des recouvrements entre fonctions d'onde vibrationnelles ; plus le recouvrement sera important, plus la transition sera probable et donc intense. On aura alors trois cas de figure selon la nature de l'O.M dont on a extrait l'électron.



**Cas n°1 : O.M non liante**

Les deux courbes d'énergies potentielles ne sont pas décalées (même  $r_e$ ). De plus, les constantes de forces d'oscillation  $k_e$  sont égales à l'état fondamental et à l'état excité. Sur le spectre, on n'observera pas de structure fine de vibration.

**Cas n°2 : O.M liante**

Dans ce cas, on a affaibli la liaison en extrayant un électron, donc  $r_e$  augmente et  $k_e$  diminue pour l'état excité ionisé. L'écart entre niveaux vibrationnels se resserre  $\nu(\text{CO}^+) < \nu(\text{CO})$ . On observe sur le spectre une structure de vibration plus serrée pour une orbitale moléculaire liante.

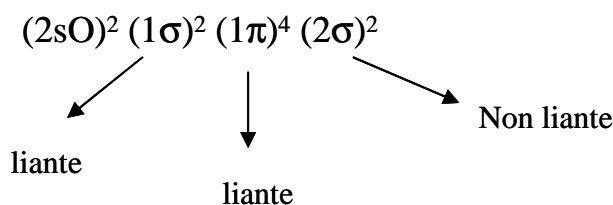
**Cas n°3 : O.M antiliante**

Dans ce cas, on a renforcé la liaison en extrayant un électron, donc  $r_e$  diminue et  $k_e$  augmente pour l'état excité ionisé. L'écart entre niveaux vibrationnels augmente  $\nu(\text{CO}^+) > \nu(\text{CO})$ . On observe sur le spectre une structure de vibration moins serrée pour une O.M antiliante.

Ainsi, on peut conclure :

- Bande 1 : pas de structure vibrationnelle donc l'électron arraché provient d'une O.M non liante. Le tableau nous permet de conclure que  $\nu(\text{CO}^+) = \nu(\text{CO}) = 2160 \text{ cm}^{-1}$ .
- Bande 2 et bande 3 : existence d'une structure vibrationnelle. Or d'après le tableau,  $\nu(\text{CO}^+) = 1610$  et  $1990 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est inférieur à  $\nu(\text{CO})$ . Les électrons arrachés proviennent pour ces deux bandes d'O.M liantes.

Le spectre est donc en accord avec la configuration électronique de CO :



Remarque :  $1\sigma$  est moins liante que  $1\pi$ .

**II.B.4 Identifier les trois bandes en indiquant la nature des orbitales concernées.**

Bande 1 : extraction d'un électron de  $2\sigma$

Bande 2 : extraction d'un électron de  $1\pi$

Bande 3 : extraction d'un électron de  $1\sigma$

### III. La spectroscopie de photoélectrons à rayons X

Les raies d'un spectre XPS sont caractéristiques des éléments présents dans le composé ou l'alliage étudié. Les niveaux d'énergie de liaison des différents éléments de la classification périodique sont regroupés dans le tableau fourni en annexe 1. L'apparition sur le spectre d'une raie correspondant à l'une de ces valeurs révèle la présence de l'élément correspondant dans l'échantillon étudié. C'est pour cette raison que ce type de spectroscopie porte également le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (E.S.C.A, pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Dans ce problème, on se propose de caractériser, par spectroscopie XPS, la surface d'un échantillon de pyrite.

**III.1 Le spectre XPS d'un échantillon de pyrite naturel est présenté en annexe 2. A l'aide de la table fournie en annexe 1, attribuer les pics numérotés de 1 à 6 sur le spectre et identifier les éléments présents dans cet échantillon.**

Pic n°	Energie de liaison (eV)	Attribution
1	56	Fe 3p
2	165	S 2p
3	229	S 2s
4	284	C 1s
5	532	O 1s
6	723	Fe 2p

**III.2 Comment expliquer l'existence d'éléments comme l'Oxygène ou le Carbone dans l'échantillon?**

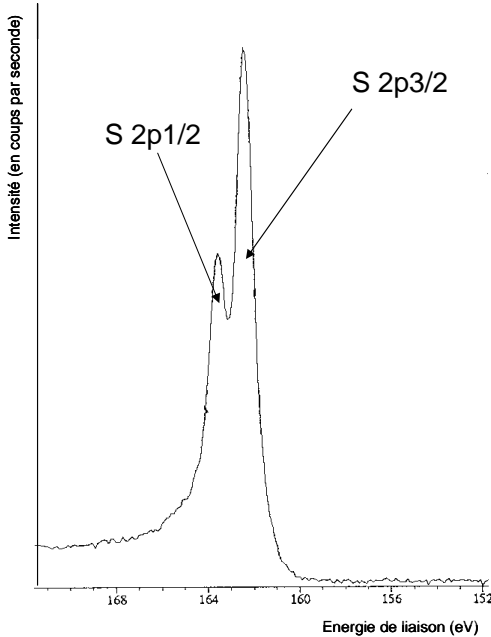
La présence de ces éléments s'explique par une contamination de la surface de l'échantillon (au contact de l'atmosphère). En effet, la pyrite a pour formule brute  $\text{FeS}_2$ , on ne s'attendait donc pas à la présence de ces deux éléments dans l'échantillon.

**III.3 Quel phénomène permet d'expliquer l'existence d'un fond continu sur ce spectre ? Pourquoi l'intensité de ce fond continu est-elle plus importante pour les hautes énergies de liaison ?**

Ce fond continu s'explique par l'existence de photoélectrons qui ont perdu une partie de leur énergie cinétique en arrivant sur l'analyseur. Cette perte d'énergie s'explique par le fait que les électrons peuvent subir des chocs inélastiques avec d'autres électrons de l'échantillon. Ce fond continu est toujours plus important aux énergies de liaisons élevées, c'est-à-dire pour les électrons des couches les plus profondes. En effet, la probabilité que ces électrons subissent des chocs inélastiques est plus importante que pour les électrons des couches plus externes.

**III.4 On affine l'analyse sur la région d'énergies de liaison 152-172 eV. Le spectre obtenu est présenté ci-dessous :**

**Attribuer ces deux pics. Comment peut-on expliquer l'origine de ce dédoublement ?**



L'existence de ces deux pics s'explique par le phénomène de couplage Spin Orbite qui lève la dégénérescence des niveaux électroniques associés aux sous couches  $l \neq 0$ . D'où le dédoublement du pic 2p du soufre. Le couplage spin orbite explique également le fait que dans la table des énergies de liaison une distinction est faite entre niveaux 2p1/2 et 2p3/2 (et pour les niveaux 3d, 3d, 4p, 4d et 4f).

### III.5 Un pic (repéré par une étoile sur le spectre), qui n'est pas d'origine photoélectrique est également observé sur le spectre. Quelle est son origine ? Comment peut-on le distinguer des pics XPS sans ambiguïté ?

Ce pic est dû à la relaxation Auger. L'effet Auger est l'émission d'un second électron (électron secondaire) faisant suite à l'expulsion d'un premier électron (électron primaire) par un rayonnement de haute énergie. Le premier électron éjecté laisse une lacune dans une orbitale basse dans laquelle va tomber un électron provenant d'une orbitale d'énergie plus élevée. L'énergie ainsi libérée peut être émise sous forme de rayonnement (c'est la fluorescence X, non observée dans ce cas) ou utilisée pour éjecter un autre électron (l'électron secondaire de l'effet Auger). C'est l'énergie de ce second électron qui est détectée sur le spectre.

L'énergie cinétique de l'électron Auger ne dépend que de la différence d'énergie entre les différents niveaux électroniques mis en jeu dans le processus de relaxation. L'énergie cinétique d'un photoélectron dépend de l'énergie du niveau électronique qu'il occupait (énergie de liaison) mais aussi de l'énergie de la source ( $h\nu$ ). En pratique, pour distinguer les pics Auger des pics photoélectroniques, on enregistre deux spectres du même échantillon avec deux sources de photons différents (anode Al et anode Mg par exemple). Les pics Auger sortent à la même énergie sur les deux spectres alors que les pics photoélectroniques voient leurs énergies cinétiques (ou leurs énergies de liaison) modifiées d'un spectre à l'autre.

### III.6 On considère une épaisseur d'échantillon orientée par rapport à l'analyseur comme indiqué dans le schéma ci-dessous :

La contribution à l'intensité du signal détecté de la tranche  $dz$  se met sous la forme :

$$dI = \Phi_{ph} \times N \times \sigma \times T_{spectro} \times \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin\theta}\right) \times dz$$

Avec  $\Phi_{ph}$  : flux de photons incident

$N$  : nombre d'atomes émetteurs dans la tranche considérée

$\sigma$  : section efficace de photoionisation

$T_{spectro}$  : facteur de transmission du spectromètre

$\lambda$  : libre parcours moyen des électrons

### III.6.a Proposer une interprétation des notions de section efficace de photoionisation et de libre parcours moyen.

La section efficace de photoionisation décrit la probabilité d'émettre un électron à partir d'une orbitale n,l,j d'un atome X lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie hv. Cette notion dépend de la nature de l'atome X, de l'orbitale considérée et de l'énergie de la source. Pour l'interprétation quantitative des spectres, on a recourt à des valeurs tabulées de  $\sigma$  (table de Scofield).

Le libre parcours moyen représente la distance moyenne que peut parcourir l'électron issu d'une orbitale n,l,j sans perte d'énergie cinétique par collisions inélastiques. De nombreuses compilations de  $\lambda$  ont été réalisées. Dans la gamme d'énergie utilisée, on calcule  $\lambda$  par la formule empirique :  $\lambda = 0,44 \times \sqrt{E_{\text{cinétique}}}$ .

### III.6.b Donner l'expression de l'intensité du signal détecté sur une tranche d'épaisseur d ( $I_d$ ), puis sur une tranche d'épaisseur infinie ( $I_\infty$ ).

Tranche d'épaisseur d :

On intègre dI entre z=0 et z=d sachant que  $\Phi_{\text{ph}}$ , N,  $\sigma$  et T sont indépendants de z.

$$I_d = \Phi_{\text{ph}} \times N \times \sigma \times T \times \lambda \sin \theta \times (1 - \exp(-d / (\lambda \sin \theta)))$$

On procède de même pour  $I_\infty$  en intégrant entre z=0 et  $z_\infty$  :

$$I_\infty = \Phi_{\text{ph}} \times N \times \sigma \times T \times \lambda \sin \theta$$

### III.6.c En vous appuyant sur un calcul simple, expliquer pourquoi la spectroscopie XPS est souvent qualifiée de spectroscopie de surface (on se placera à $\theta = 90^\circ$ ).

Calculons le rapport  $I_d / I_\infty$  pour  $d = 3\lambda$  et  $\theta = 90^\circ$  :

$$I_d / I_\infty = 1 - \exp(-3) \approx 0,95$$

Ainsi, si on analyse les électrons à la normale de l'échantillon on s'aperçoit que 95 % du signal provient d'une épaisseur inférieure ou égale à  $3\lambda$  (c'est-à-dire quelques dizaines d'Å). La spectroscopie XPS permet donc une analyse de surface (on n'explore pas le cœur de l'échantillon).

*Remarque* : plus  $\theta$  diminue, plus la majorité du signal provient d'atomes de surface.

Dans la suite du problème, on utilisera l'expression de  $I_\infty$  déterminée à la question III.6.b.

### III.7 Déterminer la stoechiométrie de l'échantillon de pyrite étudié. On posera comme formule brute du composé homogène $\text{Fe}_x\text{S}_y$ .

*Données* :

Niveau	I (u.a)	$\sigma$ (u.a)	$\lambda$ (u.a)
Fe 2p	43000	15,97	10
S 2p	19000	1,74	15

Soit la formule brute du composé homogène de pyrite  $\text{Fe}_x\text{S}_y$ . Considérons les pics 2p du Fe et du S.

$$I(\text{Fe}) = \Phi_{\text{ph}} \times N(\text{Fe}) \times \sigma(\text{Fe}) \times T \times \lambda(\text{Fe}) \sin \theta$$

$$\text{De même, } I(\text{S}) = \Phi_{\text{ph}} \times N(\text{S}) \times \sigma(\text{S}) \times T \times \lambda(\text{S}) \sin \theta$$

D'où ,

$$\frac{N(\text{Fe})}{N(\text{S})} = \frac{x}{y} = \frac{I(\text{Fe}) \times \sigma(\text{S}2p) \times \lambda(\text{S}2p)}{I(\text{S}) \times \sigma(\text{Fe}2p) \times \lambda(\text{Fe}2p)}$$

*Application numérique* :

$$\frac{x}{y} = \frac{43000 \times 1,74 \times 15}{19000 \times 15,97 \times 10} = 0,37$$

En s'appuyant sur la formule de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), on en déduit la formule brute suivante pour l'échantillon analysé :  $\text{FeS}_{2,7}$ .

### **III.8 Commenter la stoechiométrie établie.**

Cette différence par rapport à la formule brute attendue ( $\text{FeS}_2$ ) peut s'expliquer :

- Par des incertitudes liées à la méthode de calcul (incertitudes sur les valeurs de  $\lambda$ , sur la détermination de I (mesure de la surface des pics))
- Par l'existence d'une réactivité chimique à la surface de l'échantillon de pyrite.

Ce sont ces études de réactivité qui sont réalisées pour comprendre les phénomènes d'altération et de vieillissement de certains matériaux au contact de l'atmosphère.