

ENS Paris (Chimie B) – 2024

2 Deuxième partie : les Luminlays

Cette partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation de polymères et aux propriétés de fluorescence de matériaux. Ce contexte intéressant ne peut pas gommer les énormes défauts de cette partie :

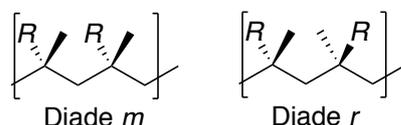
- la multitude de coquilles dactylographiques, les nombreuses formulations maladroites ou fausses qui ne peuvent qu'embrouiller les candidats et les erreurs d'énoncé traduisent la très sévère défaillance du processus de relecture ;
- de nombreuses questions des cinq premières sous-parties portent sur les polymères sous des angles (tacticité, masses molaires moyennes) qui ne sont plus au programme : certes l'énoncé essaie de fournir des indications aux candidats (mais n'y arrive pas toujours car il est affreusement mal rédigé) mais cette partie est globalement déloyale pour les candidats dont le professeur n'a pas traité ces questions hors-programme.

Cette partie est pratiquement inutilisable telle quelle, sauf à vouloir déguster nos étudiants de l'ENS Paris. Une adaptation peut en faire un sujet acceptable mais le travail de réécriture est considérable.

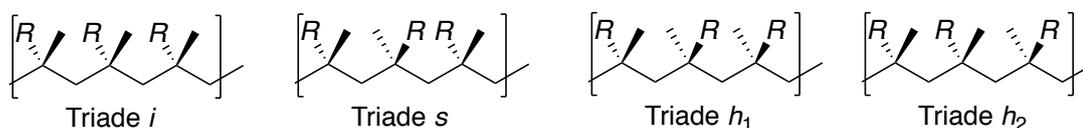
2.1 Le polymère PMMA et sa synthèse

Q. 45.

En notant R le groupe CO_2Me , il est possible d'envisager deux diades (notées m et r) selon que les groupes R sont « du même côté » ou « sur deux côtés opposés » :



De même avec les triades (notées i , s et h), à part que pour arriver aux quatre demandées par l'énoncé, il faut en écrire deux qui se ressemblent beaucoup (h_1 et h_2) :



Un début de problème très peu aimable pour les candidats qui n'ont jamais confrontés à la tacticité des macromolécules. Le dénombrement de quatre triades pose problème.

Q. 46.

La description de la configuration par le descripteur stéréochimique n'est pas très pertinente car le descripteur dépend de la longueur de chaîne de part et d'autre de l'unité monomère considérée. Si le but était de ne pas bloquer les candidats, un dessin aurait été plus sûr.

Hum... Il se développe des interactions de van der Waals entre les macromolécules, les polarisabilités ne dépendent pas de la tacticité donc on peut prévoir que ce sont les

interactions de Keesom qui font la différence, en particulier les interactions entre les dipôles permanents des groupes CO_2Me . Peut-être que dans un polymère isotactique, des macromolécules en vis-à-vis peuvent glisser l'une sur l'autre sans perte de ces interactions. En revanche, un polymère syndiotactique où les groupes polaires sont alternativement d'un côté et de l'autre empêche les mouvements de chaîne à longue distance, qui rompraient les interactions. On peut alors penser que le polymère syndiotactique est plus rigide que l'isotactique.

Pour la même « raison », il faut aussi davantage d'agitation thermique pour permettre des mouvements de chaîne à grande distance dans le polymère syndiotactique par rapport au polymère isotactique, donc une température de transition vitreuse plus élevée.

Lors de leur usage sur la guitare, ces matériaux peuvent s'échauffer (frottements par exemple), il vaut donc mieux avoir une température de transition vitreuse assez élevée pour qu'ils restent rigides, donc le polymère le plus syndiotactique possible. C'est ainsi la synthèse radicalaire qui constitue la meilleure méthode.

Pour mettre en forme le matériau, il faut se placer à une température supérieure à la température de transition vitreuse, ce qui est un inconvénient si elle est élevée.

Q. 47.

Sans doute parce que, comme avec une extraction, deux lavages par 15 mL sont plus efficaces qu'un seul par 30 mL.

Cela n'a pas de conséquence pour les candidats, mais on peut s'étonner des 60 g (probablement 60 mg) d'AIBN pour amorcer la polymérisation, dans 50 mL de benzène !

Q. 48.

En spectroscopie infra-rouge, on constate que les « empreintes digitales » sont différentes, les deux produits sont donc différents et, surtout, la bande d'élongation $\text{C}=\text{C}$ vers 1650 cm^{-1} disparaît, ce qui est cohérent avec la transformation du MMA en PMMA.

De même en RMN, les deux signaux des protons vinyliques du MMA (autour de 6 ppm) disparaissent, ce qui est logique. Les signaux des groupes méthylène sont nombreux dans le PMMA, à cause des multiples isoméries possibles.

Q. 49.

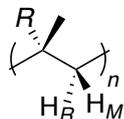
L'explication est très difficilement compréhensible car un candidat ne peut pas comprendre si $\Delta\delta$ désigne l'écart de déplacement chimique des signaux des deux protons couplés l'un à l'autre ou l'écart de déplacement chimique entre deux pics au sein du signal d'un proton, à cause du couplage avec l'autre. D'après la relation fournie et pour que l'énoncé ait du sens, il faut évidemment que $\Delta\delta$ désigne l'écart entre deux pics au sein d'un signal, mais cet écart en ppm ne peut évidemment pas être « constant », puisque c'est justement l'intérêt du haut champ. Quelle qualité de relecture !

Là aussi, un dessin aurait été beaucoup plus simple.

Comme les différents protons ont des signaux de déplacements chimiques proches, il est indispensable que l'écart $\Delta\delta$ au sein de chaque signal soit le plus faible possible, afin d'éviter que les signaux se chevauchent et que le spectre ne soit pas interprétable. Comme la constante de couplage J est fixe, il faut que B_0 soit le plus élevé possible d'où la nécessité du haut champ.

Q. 50.

Dans le PMMA isotactique, on peut considérer qu'il n'y a que deux types de protons : H_M « du côté du méthyle » et H_R « du côté du CO_2Me ». Il y a probablement des « effets de bord » au voisinage des extrémités mais le nombre de protons concernés est probablement négligeable devant ceux au cœur de la chaîne.



PMMA isotactique

Chacun de ces deux types de protons a pour signal un doublet (chaque H_M est couplé à un H_R), d'où deux doublets de même intégration dans la zone entre 1,0 et 2,5 ppm.

Ce n'est pas ce qui est observé figure 17 donc le PMMA synthétisé n'est pas isotactique.

La diastéréotopie n'est pas au programme, mais cela ne semble pas poser de problème à ce sujet, qui ne fournit aucune indication.

Q. 51.

À nouveau, ce préambule est difficilement compréhensible pour un candidat qui n'a pas été confronté à ces questions de tacticité.

En fait, par rapport aux notations utilisées en réponse de Q. 45, triade i = mm car triade i = deux diades m consécutives, triade s = rr car triade s = deux diades r consécutives, triade h = mr (ou rm) car triade h = diade m et diade r consécutives.

Le lecteur attentif constate que le nombre de triades est passé de quatre en Q. 45 à trois en Q. 51. Voilà qui ne facilite pas non plus la compréhension et qui démontre une nouvelle fois un processus de relecture défailant.

L'attribution d'un « pic » à une triade n'est pas non plus compréhensible pour un candidat non averti : il s'agit peut-être du signal des protons CH_2 de l'unité monomère centrale de la triade, mais c'est étrange car Q. 50 a permis de montrer que, dans le cas d'un polymère isotactique, donc ne comportant que des triades mm, il y avait deux signaux.

L'in vraisemblable accumulation de notions implicites et de maladroites d'énoncé rend cette question infaisable par un candidat n'ayant pas abordé ces questions auparavant.

Vu que la polymérisation effectuée est radicalaire, le tableau fourni par l'énoncé suggère que les triades sont classées par nombre décroissant : rr (syndiotactique) > mr (atactique) > mm (isotactique). Donc signal 1 = rr , signal 2 = mr , signal 3 = mm .

Q. 52.

Bernoulli a un i en trop, il le perdra à la question suivante. Relecture...

Si on a compris le truc, ce n'est pas très compliqué (sinon, il y a intérêt à être passé à la partie 2.2 depuis longtemps) :

$$P_{mm} = P_m^2 \quad P_{mr+rm} = 2 \cdot P_m \cdot (1 - P_m) \quad P_{rr} = (1 - P_m)^2$$

Q. 53.

La courbe décroissante correspond à P_{rr} , la courbe croissante à P_{mm} et la courbe présentant un maximum en $P_m = 1/2$ à P_{mr+rm} .

En vertu de la réponse à **Q. 51**, on doit avoir $P_{rr}/P_{mr+rm} = 5/4$, ce qui conduit à $P_m = 2/7 \approx 0,29$ en appliquant les relations de **Q. 52**.

Cette valeur $P_m = 2/7$ conduit alors à $P_{rr}/P_{mm} = 25/4$, « pas trop loin » du 5 fourni par l'énoncé. Si on utilise ce rapport expérimental $P_{rr}/P_{mm} = 5$, on trouve $P_m = 1/(1+\sqrt{5}) \approx 0,31$, proche de la valeur précédente.

L'hypothèse d'un schéma de Bernoulli ne semble pas invalidée et P_m doit être proche de 0,3.

2.2 Détermination de la masse molaire moyenne en nombre par osmométrie

L'énoncé réussit un authentique exploit au début de ce préambule : en quatre lignes, il utilise trois mots différents (chaînes, macromolécules, polymères) pour désigner le même objet et il utilise le même mot (polymère) pour désigner deux objets différents (le matériau à la première ligne, les macromolécules à la quatrième ligne).

Q. 54.

Si on enlève le milieu de la phrase, cela donne : « Expliquer pourquoi que l'on observe... ». Relecture...

Le potentiel chimique du benzène pur (A) est strictement inférieur au potentiel chimique du benzène en mélange (B) : le système n'est donc pas à l'équilibre et il se produit un transfert de benzène vers la phase où son potentiel chimique est le plus faible, c'est-à-dire vers le compartiment B.

Q. 55.

Pour un système de composition constante, la différentielle de G s'exprime par :

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_j \mu_j \cdot dn_j$$

On en déduit :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} \Rightarrow V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}$$

Q. 56.

Calcul classique du cours, dans l'hypothèse où la fraction molaire du soluté est très faible.

Q. 57.

Le lien entre concentration en quantité et concentration en masse, $C = C_m/M_n$, donne immédiatement :

$$\Pi = \frac{R \cdot T}{M_n} \cdot C_m$$

Le mot « expliquer » n'est pas clair : à partir de la relation précédente (auquel cas la réponse est immédiate !) ou qualitativement ?

L'osmose est un phénomène lié aux quantités des particules (et pas à leur masse), il est donc logique que ce soit la masse molaire en nombre qui intervienne, plutôt que celle en masse.

Q. 58.

Manifestement, la pression osmotique n'est pas proportionnelle à la concentration en masse : en multipliant C_m par 2, Π est multiplié par plus que 2. Donc la loi de van't Hoff n'est pas compatible avec ces mesures.

Le facteur 10^{-4} dans l'unité de Π est manifestement faux, mais cela n'a pas de conséquence et on n'en est plus à une erreur près.

Q. 59.

Dans ce nouveau modèle, M_n est l'inverse de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Graphiquement, cette ordonnée à l'origine vaut environ $8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

On en déduit : $M_n \approx 1,2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, qui est du bon ordre de grandeur.

D'où, connaissant la masse molaire de l'unité monomère ($M_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), on déduit $DP_n = M_n / M_0 \approx 120$.

2.3 Détermination de la masse molaire moyenne en masse par chromatographie d'exclusion stérique

Une pensée émue pour les nombreux candidats qui ne connaissent que ce que le programme attend d'eux, la chromatographie sur couche mince et pas la chromatographie sur colonne. L'énoncé ne leur encombre pas la tête avec des explications.

Cette sous-partie est la plus scandaleuse de ce sujet, son unique mérite est d'être courte.

Q. 60.

Les macromolécules de masse molaire élevée (les plus longues) sont « trop grosses » pour entrer dans les pores et vont « tout schuss »¹ (chemin a). Les molécules de masse molaire faible sont assez petites pour entrer dans les pores et ont une trajectoire de « slalom » (chemin b).

Q. 61.

Une nouvelle fois, les explications de l'énoncé sont incompréhensibles. Qu'est-ce que le volume d'exclusion, qu'est-ce que le volume V_t , qu'est-ce que le volume de rétention ? Mystère et boule de gomme.

Comme l'énoncé n'a rien défini, je ne sais pas répondre à cette question.

Probablement que les grands PMMA, peu retenus, sont élués rapidement, pour de faibles volumes, et que c'est l'inverse pour les petits PMMA.

¹ Comparaison due à Larqué, Jean-Michel, pendant le match de football Belgique-Pays Bas, 25 juin 1994, à propos de Weber, Josip : « il est meilleur en descente qu'en slalom ; avec lui, c'est tout schuss ».

Q. 62.

Aucune explication non plus sur ce qui est porté sur le chromatogramme en bas de la page 14. On peut se demander si cette partie est faite pour être traitée ou juste lue, avec consternation.

Je devine que la bosse de la courbe du haut vers 8 mL correspond au maximum du signal et qu'en utilisant la courbe décroissante avec des points dessus, qui est probablement la courbe d'étalonnage, à cette abscisse, on peut déterminer $M_w \approx 2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$I_p \sim 1,6.$$

Q. 63.

Que voilà une question passionnante, parfaitement dans le programme et en lien avec ce qui précède.

Toutes les macromolécules d'un matériau polymère n'ont pas la même longueur. La masse molaire moyenne en nombre est la moyenne de leurs masses molaires coefficientée par leur nombre, la masse molaire moyenne en masse est la moyenne de leurs masses molaires coefficientée par leur masse, ce qui donne plus de poids aux molécules les plus longues, justement parce que leur masse molaire est plus élevée. On en déduit que $M_w > M_n$ et donc $I_p > 1$.

La situation $I_p = 1$ correspond à un matériau dont toutes les macromolécules ont exactement la même longueur.

2.4 Étude de la cinétique de polymérisation radicalaire et optimisation

Cette partie est d'un autre temps mais elle a le mérite d'être faisable car l'énoncé donne les informations nécessaires.

Q. 64.

De façon immédiate avec les notations de l'énoncé :

$$v_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^\circ]$$

$$v_t = k_t \cdot [R^\circ]^2$$

Q. 65.

On applique l'approximation de l'état quasistationnaire à la concentration totale $[R^\circ]$ en radicaux R_j° car, comme ils sont très réactifs, ils sont consommés dès qu'ils sont formés, leur concentration est donc stationnaire :

$$\frac{d[R^\circ]}{dt} = 0 = k_a \cdot [I^\circ] \cdot [M] - k_t \cdot [R^\circ]^2$$

Pour la même raison, on applique l'approximation de l'état quasistationnaire à $[I^\circ]$:

$$\frac{d[I^\circ]}{dt} = 0 = 2 \cdot k_d \cdot [A] - k_a \cdot [I^\circ] \cdot [M]$$

On en déduit de ces deux relations l'expression fournie par l'énoncé :

$$[R^\circ] = \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t} \cdot [A]}$$

Q. 66.

Dans l'hypothèse des chaînes longues, la vitesse v de consommation de M se résume à la vitesse v_p de propagation, puisque la vitesse d'amorçage (qui consomme aussi M) est négligeable devant elle :

$$v \approx v_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^\circ] = k_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}} \cdot [M] \cdot \sqrt{[A]}$$

On retrouve la relation de l'énoncé avec les ordres partiels $\alpha = 1$, $\beta = 1/2$, l'ordre global $\alpha + \beta = 3/2$ et la constante de vitesse k :

$$k = k_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_d}{k_t}}$$

Q. 67.

Cette loi de vitesse devient d'ordre global 1 si la concentration en amorceur peut être considérée comme constante, c'est-à-dire si A est introduit en grande quantité ou si sa consommation est très lente.

Q. 68.

L'étape de consommation de l'amorceur est d'ordre 1 en A, d'où un temps de demi réaction $t_{1/2} = \ln 2 / k_d \sim 1,0 \times 10^5 \text{ s} \sim 28 \text{ h}$.

La durée de la transformation étant faible par rapport à ce $t_{1/2}$, il est légitime de considérer que la concentration en A est quasiment constante puisqu'une faible part en est consommée.

Q. 69.

La relation établie en **Q. 66** permet de calculer : $[R^\circ] \sim 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On peut définir et exprimer la « durée de vie » τ d'un radical R_j° :

$$\tau = \frac{[R^\circ]}{v_p} = \frac{1}{k_p \cdot [M]} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}$$

On calcule $v_a \sim 7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $v_p \sim 1,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec les valeurs numériques fournies, ce qui valide l'hypothèse des chaînes longues ($v_a \ll v_p$).

Q. 70.

Longueur cinétique de chaîne :

$$\lambda = \frac{v_p}{v_a} \sim 2 \times 10^3$$

Un radical R_j° réagit 2000 fois plus vite par propagation que par terminaison ($v_a = v_t$ est imposée par l'application de l'AEQS à l'ensemble des radicaux), donc, une fois formé, R_1° réagit sur 2000 molécules de monomère avant que la chaîne obtenue ne subisse une réaction de terminaison. Cette longueur cinétique de chaîne donne aussi l'ordre de grandeur du degré de polymérisation (à un facteur 2 près puisque la terminaison s'effectue ici par couplage de deux radicaux et que la chaîne obtenue dans le matériau final est le fruit de ce couplage).

Au cours du temps, v_p diminue (plus rapidement que v_a qui est quasiment stationnaire sur la durée de la transformation) donc la longueur cinétique de chaîne diminue aussi.

2.5 Recyclage du PMMA

Q. 71.

Une transformation modélisée par une réaction est thermodynamiquement favorable si l'enthalpie libre de réaction est négative : $\Delta_r G < 0$.

Q. 72.

Pour former une macromolécule comportant i unités monomères, il a fallu deux amorçages (un par extrémité de la macromolécule), $i-2$ propagations (car chaque amorçage apporte une unité monomère) et une terminaison :

$$\Delta_p H^\circ = \frac{2 \cdot \Delta_a H^\circ + (i - 2) \cdot \Delta_{pr} H^\circ + \Delta_t H^\circ}{i}$$

Lorsque i est très élevé :

$$\Delta_p H^\circ \approx \Delta_{pr} H^\circ$$

Q. 73.

Il est un peu étrange que ce soit l'entropie standard de polymérisation par unité monomère qui soit fournie et non l'entropie standard de propagation, mais ces valeurs sont de toutes façons quasiment identiques.

En admettant, comme pour l'enthalpie :

$$\Delta_p S^\circ \approx \Delta_{pr} S^\circ$$

Lors d'une étape de propagation, deux espèces dissoutes réagissent pour n'en former plus qu'une, il y a donc une diminution des microétats accessibles (dus au déplacement du monomère libre, par exemple), d'où une entropie standard de propagation négative.

Lors d'une étape de propagation, une liaison C=C est remplacée par deux liaisons C-C, d'où :

$$\Delta_{pr} H^\circ \approx E_{C=C} - 2 \cdot E_{C-C} \sim -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette estimation est à peu près cohérente avec la valeur fournie : l'utilisation des énergies de liaison donne toujours des estimations d'enthalpies de réaction, l'écart n'est donc pas surprenant. En tout cas, l'exothermicité de la propagation est bien prévue par les enthalpies de liaison.

Q. 74.

Expression de l'enthalpie libre de la réaction de propagation, avec simplification de l'expression du quotient de la réaction de propagation compte-tenu de l'égalité des activités des macroradicaux réactifs et produits :

$$\Delta_{pr} G = \Delta_{pr} G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q_{pr} \approx \Delta_{pr} H^\circ - T \cdot \Delta_{pr} S^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{C^\circ}{[M]} \right)$$

La condition $\Delta_r G < 0$ et les signes des enthalpie et entropie standard de propagation conduisent donc à l'inégalité :

$$T < T_p = \frac{\Delta_{pr} H^\circ}{\Delta_{pr} S^\circ + R \cdot \ln \left(\frac{[M]}{C^\circ} \right)} \sim 480 \text{ K}$$

La valeur numérique de T_p a été calculée avec $[M] = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pour une température supérieure à cette température plafond, $\Delta_r G$ devient positif et on peut observer un phénomène de dépolymérisation. Il est donc possible, au moins en théorie, de recycler le PMMA en régénérant le monomère à haute température.

2.6 Théorie sur la fluorescence et la phosphorescence

*C'est gentil d'avoir dessiné un diagramme de Perrin-Jablonski mais il aurait fallu préciser ce qui est porté en ordonnées, en abscisses, et, surtout, ce diagramme comporte un processus de conversion intersystème faux (de T_1 vers nulle part), qui est d'ailleurs repris dans le schéma cinétique de la page 18 (explicitement de T_1 vers S_1). Il y a effectivement une conversion intersystème à partir de T_1 , mais vers S_0 : avec ce processus, les expressions auraient été légèrement modifiées mais cette partie aurait été « sauvable ». Ici, il s'agit d'une **grave erreur d'énoncé** car elle bloque l'établissement des relations cinétiques demandées. Relecture...*

Q. 75.

Une fois la lumière éteinte, le premier processus du schéma cinétique ne se produit plus. En omettant délibérément le processus $T_1 \rightarrow S_1$ qui n'a en fait pas lieu :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -v_f - v_{CI} - v_{CIS}$$

En supposant que tous ces processus sont d'ordre 1 par rapport à S_1 , on obtient :

$$\frac{d[S_1]}{dt} + (k_f + k_{CI} + k_{CIS}) \cdot [S_1] = 0$$

On retrouve donc l'expression de l'énoncé avec l'expression de τ_f :

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}}$$

La loi d'évolution temporelle de $[S_1]$ s'en déduit :

$$[S_1](t) = [S_1]_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$

Q. 76.

Toujours en omettant le processus $T_1 \rightarrow S_1$:

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -k_p \cdot [T_1] + k_{CIS} \cdot [S_1]$$

L'intégration de cette équation différentielle (méthode de variation de la constante) conduit bien à la relation demandée :

$$[T_1](t) = k_{CIS} \cdot [S_1]_0 \cdot \frac{\tau_f \cdot \tau_p}{\tau_f - \tau_p} \cdot \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \right]$$

Si on ajoute le terme $-k_{CIS} \cdot [T_1]$ dans l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de $[T_1]$, l'expression de $[T_1]$ fournie par l'énoncé n'est plus solution de cette nouvelle équation différentielle, l'énoncé est donc faux.

En revanche, si le processus est $T_1 \rightarrow S_0$, il s'ajoute un terme qui ne complique pas beaucoup l'équation différentielle $-(k_p + k_{CIS}) \cdot [T_1]$ au lieu de $-k_p \cdot [T_1]$.

Q. 77.

Si $\tau_f \ll \tau_p$, l'expression de $[T_1](t)$ se simplifie :

$$[T_1](t) = k_{CIS} \cdot [S_1]_0 \cdot \tau_f \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

Cela correspond au cas où S_1 disparaît rapidement (avec un temps caractéristique τ_f) et, T_1 , une fois rapidement formé, est lentement consommé (avec un temps caractéristique τ_p).

Q. 78.

D'après les définitions de l'énoncé :

$$\phi_f = \frac{v_f}{v_f + v_{CI} + v_{CIS}} = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}}$$

Le rendement quantique de phosphorescence pose problème compte-tenu de l'erreur d'énoncé. Si on suit le schéma mécanistique (faux) et qu'on devine ce qu'attend l'énoncé à cette question, on trouve :

$$\phi_p = \frac{v_p}{v_p + v_{CIS}} = \frac{k_p}{k_p + k_{CIS}}$$

Ce rendement pose problème car le dénominateur ne correspond pas au nombre de photons émis (qui ont conduit à S_1) mais au nombre de photons qui ont conduit à T_1 , parmi tous ceux qui avaient conduit à S_1 .

En tenant compte de ce que l'énoncé est faux, c'est-à-dire en omettant le processus $T_1 \rightarrow S_1$, tout T_1 va finir par se désexciter par phosphorescence et le dénominateur reste le même que dans le cas de la fluorescence, d'où le rendement de phosphorescence :

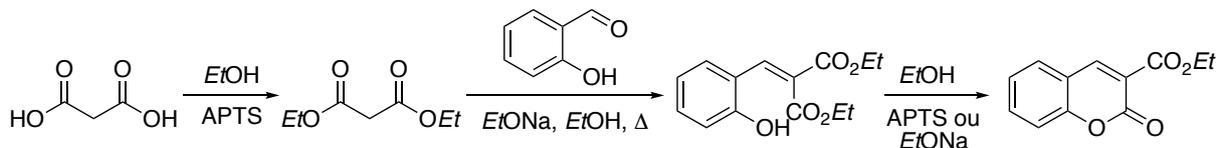
$$\phi_p = \frac{v_{CIS}}{v_f + v_{CI} + v_{CIS}} = \frac{k_{CIS}}{k_f + k_{CI} + k_{CIS}}$$

On obtiendrait une expression plus logique en ajoutant le CIS $T_1 \rightarrow S_0$, qui serait concurrent du processus de phosphorescence.

2.7 Caractéristiques des fluorophores

Q. 79.

Synthèse de coumarine par estérification de l'acide malonique puis aldolisation-crotonisation sur l'aldéhyde et transestérification sur le groupe OH phénolique (qui se produit probablement dans le « même pot » que l'aldolisation-crotonisation).



Q. 80.

D'après le diagramme de Perrin-Jablonski, le photon absorbé a forcément une énergie plus élevée que le photon émis. On en déduit que le phénomène à la plus courte longueur d'onde (courbes bleues) correspond au spectre d'absorption et que celui à la plus grande longueur d'onde (courbes noires) correspond au spectre d'émission.

Le maximum d'émission de la coumarine 6 est à 500 nm, donc une fluorescence dans le domaine du cyan, celui de la coumarine 314 est à 475 nm, donc une fluorescence dans le domaine du bleu.

Q. 81.

Si le déplacement de Stokes est trop faible, la lumière émise est réabsorbée par d'autres molécules. Un grand déplacement de Stokes évite ce phénomène.

Q. 82. (8 juillet)

Le rendement quantique de fluorescence est défini par :

$$\phi_f = \frac{I_f}{I_{\text{abs}}}$$

Il reste ensuite à exprimer l'intensité absorbée I_{abs} en fonction de I_0 et A , grâce à l'intensité transmise I_t :

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I_t = I_0 \cdot (1 - 10^{-A})$$

D'où l'expression du rendement quantique de fluorescence :

$$\phi_f = \frac{I_f}{I_0 \cdot (1 - 10^{-A})}$$

Q. 83.

Avec l'approximation suggérée par l'énoncé :

$$\phi_f \approx \frac{I_f}{2,3 \cdot I_0 \cdot A}$$

Avec la relation de Beer-Lambert, on en déduit l'expression de I_f :

$$I_f \approx 2,3 \cdot \phi_f \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

La réponse à **Q. 78** permettrait d'exprimer le rendement quantique de fluorescence en fonction des constantes de vitesse, validant la relation de proportionnalité entre I_f et c . Mais ce n'est pas la direction que prend l'énoncé, qui demande l'expression de k :

$$k \approx 2,3 \cdot \phi_f \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot \ell$$

Q. 84.

On estime τ_f graphiquement, comme le temps au bout duquel la fluorescence initiale (donc aussi la concentration, puisque ces grandeurs sont proportionnelles) a été divisée par e^1 : $\tau_f \sim 250$ ps. On en déduit la somme des constantes de vitesse :

$$k_f + k_{\text{CI}} + k_{\text{CIS}} = \frac{1}{\tau_f} \sim 4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Le rendement se calcule alors facilement :

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{\text{CI}} + k_{\text{CIS}}} \sim 0,5$$

Q. 84.

Question absurde : l'énoncé demande de deviner à quelle longueur d'onde les mesures présentées figure 25 ont été effectuées ??

Disons entre 400 et 450 nm : pas trop bas pour que l'absorbance soit assez élevée, pas trop haut pour éviter la perturbation par la fluorescence.

D'après la loi de Beer-Lambert, dans une cuve de 2 cm de long :

$$\varepsilon = \frac{A}{\ell \cdot c} \sim 5 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

Comme dirait Zinedine Zidane, $5 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, c'est bieng.