

QUELQUES SYSTEMES OU PROCEDES METTANT EN JEU DIFFERENTS MODES DE CONVERSION DE L'ENERGIE CHIMIQUE

Corrigé proposé par Anne Szymczak

Première partie : système chimique et échanges thermiques

A.I.1. L'avancement ξ s'exprime en moles ; il est défini par la relation : $\xi = [n_i(t) - n_i(0)]/\nu_i$.

A.I.2. 1. Expression de la différentielle dZ de $Z(T, P, \xi)$:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

2. Grandeur de réaction $\Delta_r Z$: dérivée partielle de Z par rapport à ξ , à T et P constantes :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

A.I.3. 1. Expression de la différentielle dZ de $Z(T, P, n_1, \dots, n_i)$:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

2. Grandeur molaire partielle : $z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$

A.I.4. Par identification, $\Delta_r Z d\xi = \sum_i z_i dn_i$, avec $dn_i = \nu_i d\xi$. On en déduit : $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i z_i$. C'est une grandeur intensive puisqu'elle est le rapport de deux grandeurs extensives.

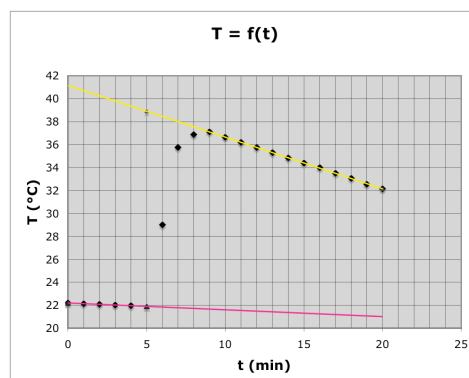
A.II.1. Pour une évolution à T et P constantes, $dH = -PdV + \delta Q_p + PdV + VdP$ avec $dP = 0$.
Il reste $dH = \delta Q_p = \Delta_r H d\xi$ d'après le A.I.2.1.

A.II.2. 1. Pour déterminer la capacité thermique du calorimètre, on peut par exemple placer 30 mL d'eau dans le calorimètre puis attendre l'établissement de l'équilibre thermique : on relève alors la température T_0 . On ajoute alors 30 mL d'eau à une température plus élevée (T_1). On relève la température finale T_f , atteinte par le milieu à l'équilibre. On détermine alors la capacité thermique C' grâce à l'équation suivante, où C représente la capacité thermique de l'eau liquide : $30 C (T_f - T_0) + 30 C (T_f - T_1) + C' (T_f - T_0) = 0$.

2. Tracé $T = f(t)$: voir ci-dessous

3. T_1 est la valeur obtenue par l'extrapolation à $t = 5$ min de l'évolution de la température initiale du milieu.

T_2 est la valeur obtenue par extrapolation à $t = 5$ min de l'évolution des températures décroissantes mesurées après l'addition du catalyseur. Si la réaction libérait instantanément l'énergie thermique et si l'enceinte était parfaitement adiabatique, T_2 serait atteinte à $t = 5$ min et maintenue constante ensuite. Il y a ici un échange thermique inévitable avec l'extérieur.

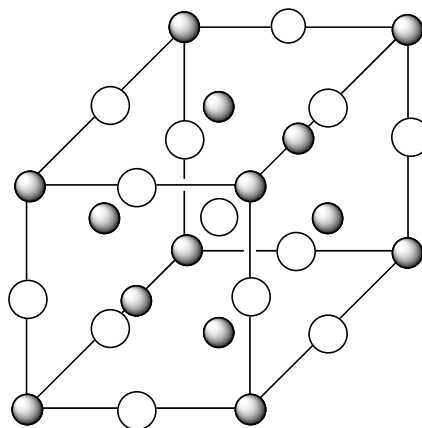


4. L'échange thermique est traduit par l'égalité suivante : $\xi \cdot \Delta_r H^\circ + (c' + 60.C) \cdot (T_2 - T_1) = 0$. L'avancement ξ de la réaction vaut $50.c_0 \cdot 10^{-3}$ mol. L'application numérique donne $\Delta_r H^\circ = -94,4$ kJ.mol⁻¹, que l'on compare à la valeur tabulée : $\Delta_r H^\circ_{(litt)} = \Delta_r H^\circ(H_2O_{liq}) - \Delta_r H^\circ(H_2O_{2aq}) = -94,6$ kJ.mol⁻¹. Cette expérience conduit à un résultat tout à fait satisfaisant.
- B.I.1. La combustion du méthane s'écrit : $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$. C'est la réaction qui se produit au brûleur d'une gazinière ou d'une chaudière fonctionnant au gaz de ville.
- B.I.2. Si on note T_F la température de flamme, on peut écrire que dans cette enceinte adiabatique virtuelle, le transfert thermique dû à la réaction chimique est exactement compensé par le transfert thermique lié au réchauffement des produits de la réaction :
1. $\Delta_r H^\circ + [2C_p(H_2O) + C_p(CO_2)] \cdot (T_F - 298) = 0$, ce qui donne $T_F = 4384K$
- Ce calcul est bien entendu formel : si cette combustion est particulièrement exothermique, il faut cependant prendre en compte son caractère éventuellement incomplet, et les pertes thermiques inévitables pour l'enceinte. A noter aussi que pour les brûleurs courants cités plus haut, il faut prendre en compte la présence de diazote de l'air. Enfin, les capacités calorifiques ne sont pas constantes sur un tel domaine de température.
- B.I.3. Ces réactions de décomposition font chuter considérablement la température finale : elles sont donc a priori endothermiques, à condition de ne pas prendre en compte les autres facteurs cités ci-dessus.
- B.II.1. Le dihydrogène est utilisé dans la synthèse de l'ammoniac, du méthanol, dans les piles à combustible, comme combustible pour certains moteurs (Ariane).
- B.II.2.
1. Par application de la loi de Van'tHoff, une augmentation de température à pression et composition constantes déplace l'équilibre 1 (respectivement 2) dans le sens direct – endothermique - (respectivement indirect – exothermique).
 2. Par application de la loi de Le Châtelier, une augmentation de pression à température et composition constantes déplace l'équilibre 1 dans le sens indirect (diminution du nombre de moles de gaz) et n'a pas d'influence sur l'équilibre 2 ($\Delta v_{gaz} = 0$).
 3. a. $\Delta_r H^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 = 217$ kJ.mol⁻¹
 $\Delta_r S^\circ_3 = 4.165 + 269 - 2.226 - 215 = 262$ kJ.mol⁻¹
 $\Delta_r G^\circ_3 / kJ.mol^{-1} = 217 - 0,262.T$ soit $\Delta_r G^\circ_3(1033K) = -53,6$ kJ.mol⁻¹
 $K^\circ(T) = \exp[-\Delta_r G^\circ_3(T)/RT]$ donc $K^\circ(1033K) = 513$.
 b. L'excès de vapeur d'eau permet à pression constante de déplacer l'équilibre dans le sens direct.
 c. Dressons un bilan de matière :

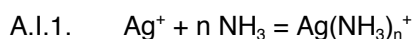
	CH_4	+	$2H_2O$	=	CO_2	+	$4H_2$	$K^\circ = 513$
El	n_0		$3n_0$					
EF	$n_0(1-\alpha)$		$3n_0(1-(2/3)\alpha)$		$n_0\alpha$		$4n_0\alpha$	$n_T^{gaz} = n_0(4+2\alpha)$

$0,08 = n_0(1-\alpha) / n_0(4+2\alpha)$ ce qui conduit à $\alpha = 0,59$.
 4. L'addition d'air au mélange permet la combustion du méthane résiduel, qui est exothermique, ce qui évite un apport d'énergie thermique extérieur.
- B.II.3.
1. Il s'agit d'une catalyse hétérogène, pour laquelle le catalyseur doit être introduit sous forme pulvérulante pour optimiser la surface de contact.
 2. Le rendement thermodynamique n'est pas modifié car un catalyseur n'a pas d'influence sur la position de l'équilibre.

3. a. Représentation conventionnelle de la maille : les ions Ni^{2+} occupent les sommets du cube et les centres des faces alors que les ions O^{2-} se positionnent au milieu de chaque arête. On décompte facilement 4 motif NiO par maille ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$ pour Ni^{2+} et $1 + 12 \cdot 1/4$ pour O^{2-})
- b. Chaque ion se trouve dans un octaèdre d'ions de signe opposé : [6-6].
- c. Les deux ions de signe opposé sont tangents : $r_+ + r_- = a/2$ et deux anions ne sont pas en contact : $2r_- \leq a/\sqrt{2}$. On obtient donc $\sqrt{2} - 1 \leq r_+/r_- \leq \sqrt{3} - 1$, cette borne supérieure correspondant à la coordinence [8-8] plus favorable. Ce modèle n'est pas valable pour un couple anion polarisable/cation polarisant.
- d. $a = 2 \cdot (r_+ + r_-) = 424 \text{ pm}$
 $\rho = 4 M(\text{NiO}) / \mathcal{N}_A a^3 = 6,5 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$



Deuxième partie : système chimique et énergie électrique



A.I.2. Si l'on considère cette réaction comme unique et totale :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]_i = [\text{Ag}^+]_0 = 0,01 \times 20 / 100 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_i = (1 \times v_i - n \times 0,01 \times 20) / 100 \approx 0,01 \cdot v_i$$

On utilise une solution concentrée d'ammoniac afin de pouvoir considérer :

- uniquement la valeur maximale de n
- comme négligeable la quantité d'ammoniac complexé
- le caractère total de la réaction.

A.II.1. Il s'agit d'une pile de concentration.

A.II.2. La formule de Nernst s'écrit dans les conditions de l'énoncé :

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,059 \log[\text{Ag}^+]/C^\circ$$

A.II.3. $\Delta E_i = 0,059 \log([\text{Ag}^+]_i / [\text{Ag}^+]_0)$

Notons que : - $\Delta E_i \leq 0$ car dans la solution S_i l'argent (I) est masqué sous forme de complexe

- $[\text{Ag}^+]_i$ est donnée par la constante de formation du complexe selon :

$$\beta_n = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]_i / [\text{Ag}^+]_i [\text{NH}_3]_i^n$$

Il vient donc $\Delta E_i = -0,059 \times \log \beta_n [\text{NH}_3]_i^n = -0,059 \times \log \beta_n - 0,059 \times n \times \log(0,01 \cdot v_i)$. La représentation de ΔE_i en fonction de $\log(0,01 \cdot v_i)$ est une droite de pente $-0,059 n$ et d'ordonnée à l'origine $-0,059 \times \log \beta_n$. On peut donc par ce tracé déterminer les valeurs expérimentales de n et β_n .

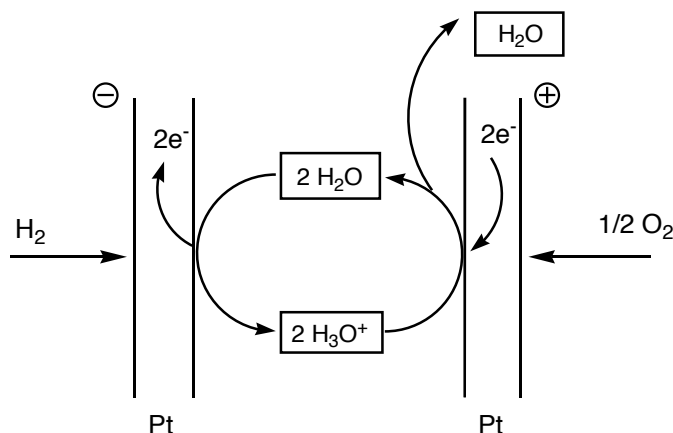
A.II.4. Exploitation des mesures :

- ΔE_i (V)	0,342	0,374	0,392
- $\log(0,01 \cdot v_i)$	0,699	0,398	0,222

Ces trois points sont rigoureusement alignés, sur une droite de pente $-0,105 \text{ V}$ et d'ordonnée à l'origine $0,414 \text{ V}$. On en déduit $n = 1,8$ et $\beta_n = 7,0$, ce qui correspond au complexe diammine argent (I), de constante de formation $\beta_2 = 10^7$.

A.II.5. La constante β_2 nous permet de calculer $[\text{Ag}^+]_i = 2 \cdot 10^{-6} \cdot v_i^2$. On en déduit $[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]_i = 10^{3,4} [\text{NH}_3]_i [\text{Ag}^+]_i = 10^{-5,6}/i$ avec $i = 1, 2$ ou 3 . Pour ces trois valeurs de i , le complexe ammine argent (I) est en concentration négligeable devant celle du complexe diammine argent (I) grâce notamment à l'excès de ligand.

B.I.1. 1. A l'anode, se produit l'oxydation du dihydrogène selon $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$ et à la cathode, on observe la réduction du dioxygène selon $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$.



2. La réaction (1) s'écrit donc $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

B.I.2. 1. Le système reçoit le transfert thermique $Q = T\Delta S$ dans des conditions de réversibilité, W_p (travail des forces de pression) et fournit W_{el} (énergie électrique). Le premier principe s'écrit : $dU = -PdV - \delta W_{el} + \delta Q$. A pression constante, $dH = dU + PdV = -\delta W_{el} + \delta Q$. A température constante, $dG = dH - TdS = -\delta W_{el} + \delta Q - TdS = -\delta W_{el}$.

On définit $\rho = \delta W_{el} / (\delta W_{el} - \delta Q)$.

Or $r = \Delta_r G_1 / \Delta_r H_1 = \Delta_r G_1 d\xi / \Delta_r H_1 d\xi = dG / dH = -\delta W_{el} / (-\delta W_{el} + \delta Q) = \rho$.

2. $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{liq}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_1^\circ = -163,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \cdot \Delta_r S_1^\circ = -228,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 353 K.

On en déduit $r = 0,8$, valeur très intéressante, car même diminuée par le rendement électrique, on reste bien au-delà des 30 % des moteurs thermiques.

B.II.1. $\Delta_r G_1^\circ = -2 F \Delta E_1^\circ$ donc $\Delta E_1^\circ = 1,18 \text{ V}$

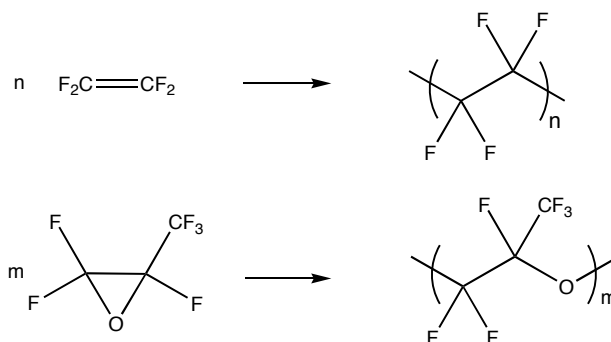
B.II.2. Le calcul thermodynamique précédent ne prend pas en compte l'inévitable chute ohmique ni les effets cinétiques (surtensions aux électrodes). Il faut donc choisir les électrodes convenablement et augmenter la conductivité de l'électrolyte.

B.II.3. $P = U \cdot I = n \cdot U \cdot j \cdot S$ où n est le nombre de cellules en série, U la tension aux bornes d'une cellule, j la densité de courant traversant les cellules et S la surface efficace. On calcule $n = 75 \cdot 10^3 / (0,7 \cdot 0,5 \cdot 250) = 857$ cellules.

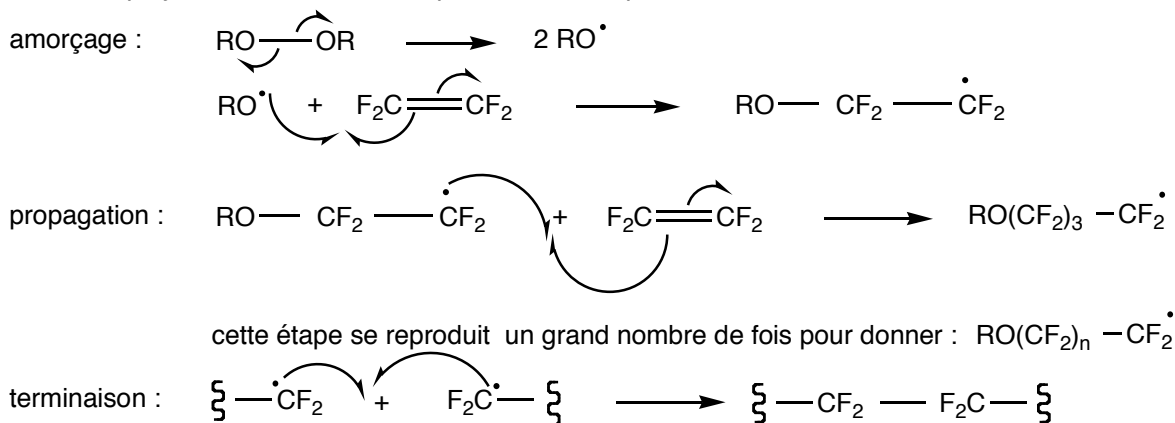
B.II.4. Une heure de fonctionnement fait circuler $j \cdot S \cdot n \cdot 3600 / F$ mol d'électrons. On a donc consommé $j \cdot S \cdot n \cdot 3600 / 2F$ mol de dihydrogène soit 4 kg environ.

B.III.1. Dans la membrane électrolyte, les ions oxonium assurent la conductivité ionique.

B.III.2. On retrouve dans la chaîne des blocs des chaînes polymères ci-dessous : la première est une chaîne de « téflon », la deuxième venant se greffer par remplacement d'un F sur la première chaîne.

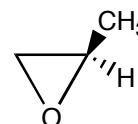


B.III.3. La polymérisation radicalaire présente les étapes suivantes :

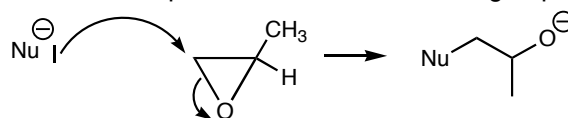


B.III.4. 1. L'époxypropane présente un atome de carbone asymétrique : c'est une molécule chirale.

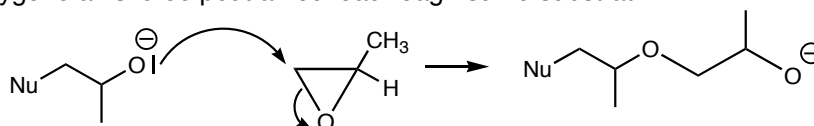
2. $\text{O} > \text{CH}_2\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$ donc le stéréoisomère R est le suivant :



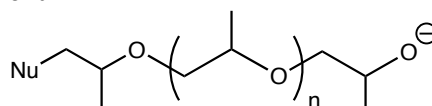
3. L'action d'un nucléophile se fera sur le site le moins encombré, qui est aussi le plus électrophile car il ne subit pas les effets donneurs du groupe méthyle :



Le nucléophile oxygéné ainsi créé peut à nouveau réagir sur le substrat :



On obtient finalement :

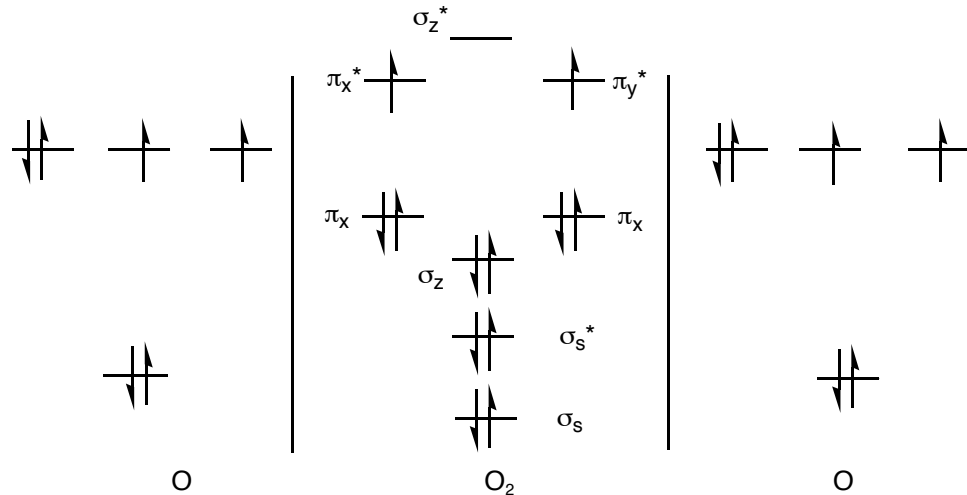


4. L'atome de carbone asymétrique n'est pas concerné directement par l'action du nucléophile et les ordres de priorité des groupements ne sont pas modifiés : la configuration absolue ne change pas.

B.IV.1. 1. O : Z = 8 soit $1s^2 2s^2 2p^4$

2. Pour construire les diagrammes d'orbitales moléculaires, on combine les OA d'énergie voisine et de même symétrie. On obtient autant d'OM que d'OA.

Pour le dioxygène, on obtient :



3. On place les électrons dans les niveaux les plus bas, en remplissant un maximum d'OM dégénérées avant de former des doublets.
4. Voir ci-dessus pour le placement des électrons. La molécule de dioxygène présente deux électrons non appariés : le dioxygène est paramagnétique.

B.IV.2. 1. a. Le fuseau est particulièrement régulier : le mélange est sans doute assez proche de l'idéalité.

b. Le mélange passe de l'état liquide à l'état gazeux lorsqu'on augmente la température : le domaine I est celui du liquide, le domaine II correspond à des mélanges en équilibre liquide = vapeur et le domaine III est celui de la vapeur.

c. La courbe (a) est l'ensemble des points d'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement isobare de la vapeur.

d. La courbe (a) est donc la courbe de rosée et la courbe (b) s'appelle courbe d'ébullition.

e. La conservation de matière en O_2 s'écrit : $n^L(O_2) + n^V(O_2) = n(O_2)$

Si x^V et x^L sont respectivement les fractions molaires en O_2 des phases vapeur et liquide, et n^L et n^V respectivement les nombres de moles de mélange en phase vapeur et liquide, alors cette relation s'écrit : $x^V \cdot n^V + x^L \cdot n^L = n \cdot x_M$. En combinant cette relation avec la conservation de matière $n = n^V + n^L$, on obtient : $n^L(x^L - x^V) = n(x_M - x^V)$, soit $n^L \cdot AB = n \cdot AM$.

2. a. L'intersection de la verticale $x = 0,60$ avec la courbe d'ébullition se fait à $T = 83 \text{ K}$: c'est la température d'ébullition commençante de ce mélange.

b. On cherche la température pour laquelle $x^L = 0,75$: il s'agit de 85 K .

c. En portant le mélange initial à la température de 85 K , on forme de la vapeur à la composition $x^V = 0,43$ et le liquide est à $x^L = 0,75$. Le théorème des moments inverses nous permet d'écrire : $n^L = [(0,60 - 0,43) / (0,75 - 0,43)] \cdot n$ avec $n = 10^6 / (1,2 M_O + 0,8 M_N)$, n étant le nombre de moles de mélange initial.

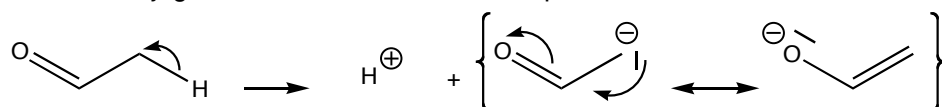
L'application numérique donne $n^L = 16,2 \cdot 10^3 \text{ mol}$ de liquide dont la masse molaire est $M = 1,5M_O + 0,5M_N = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit une masse $m^L = 5,0 \cdot 10^5 \text{ g}$ de liquide.

d. Pour déterminer la température de fin de vaporisation, il faut se placer à l'intersection de la courbe de rosée et de la verticale $x = 0,60$: on lit $T_{\text{vap}} = 88,5 \text{ K}$.

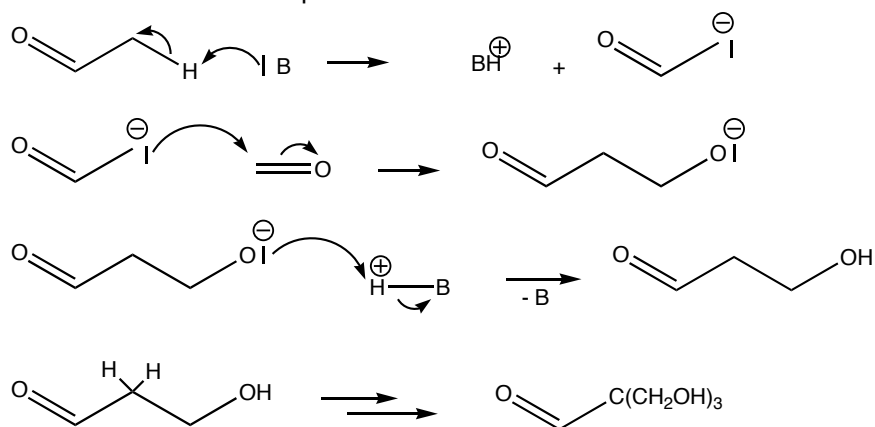
e. Le liquide qui se forme par condensation de cette vapeur à la composition $x^L(T_{\text{vap}}) = 0,95$, par lecture de l'intersection de l'horizontale à T_{vap} avec la courbe d'ébullition.

Troisième partie : conversion d'énergie chimique en énergie mécanique

A.I.1.1. La base conjuguée de l'éthanal est stabilisée par la délocalisation des électrons :



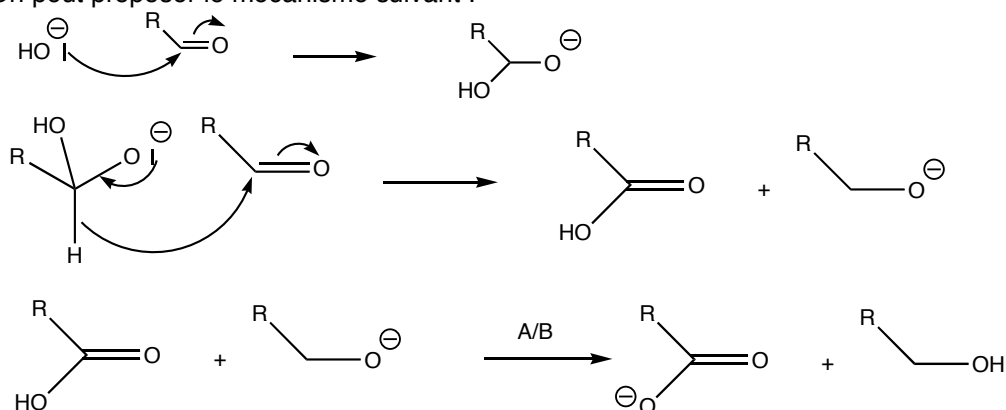
A.I.1.2. Ce mécanisme commence par la formation de l'énolate par action de la base, puis suivent l'addition nucléophile de cet énolate sur le méthanal et la protonation de l'aldolate obtenu, qui présente encore deux atomes d'hydrogène en α de $\text{C}=\text{O}$ et donc peut subir à nouveau deux fois ces mêmes étapes.



A.I.2. 1. 1. L'aldéhyde est dans cette transformation à la fois oxydé en acide carboxylique et réduit en alcool : c'est bien une dismutation.

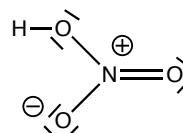
2. Un aldéhyde non énoisable ne présente pas d'hydrogène en α de $\text{C}=\text{O}$. La seule action possible de l'ion hydroxyde est donc une addition nucléophile sur l'atome de carbone fonctionnel.

3. On peut proposer le mécanisme suivant :

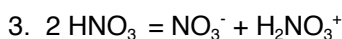


2. Le méthanal subit l'addition nucléophile de l'ion hydroxyde et devient donc le donneur d'hydrure. L'autre aldéhyde est donc réduit par addition nucléophile de l'hydrure puis hydrolyse en pentaérythrytol P.

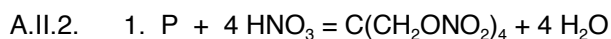
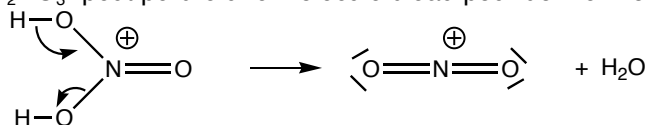
A.II.1. 1. Structure de Lewis de la molécule d'acide nitrique :



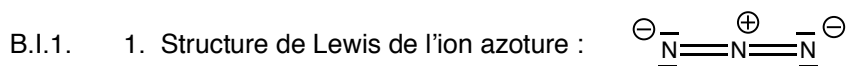
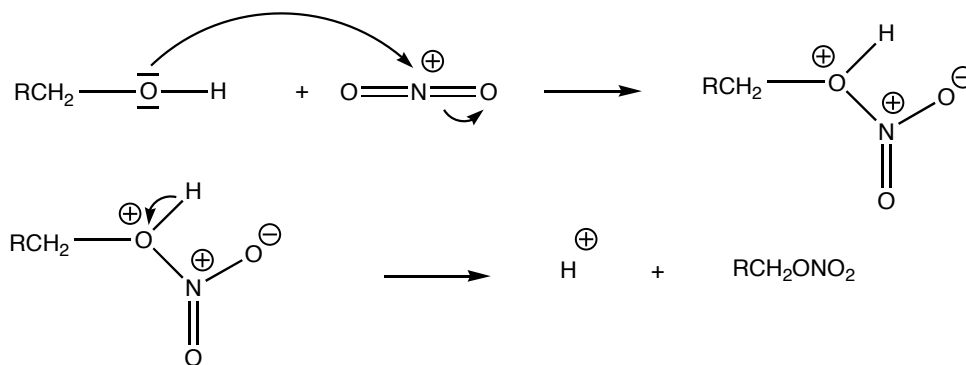
2. L'acide nitrique présente un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène : ce H est acide ; par ailleurs, l'atome d'oxygène chargé négativement est un excellent site basique. A la fois acide et basique, cette espèce est un ampholyte.



4. L'espèce H_2NO_3^+ peut perdre une molécule d'eau pour donner l'ion nitronium selon :

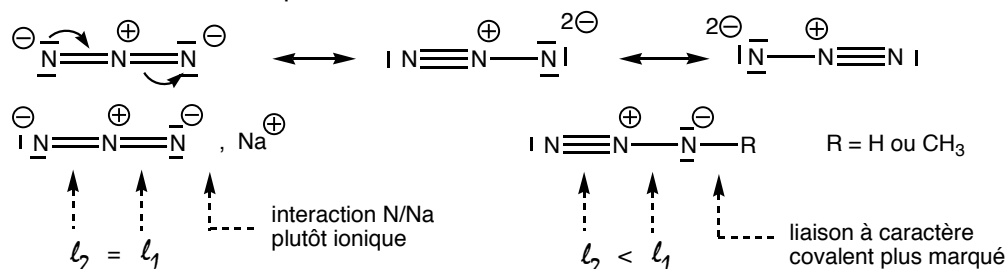


2. Si P est noté $\text{R-CH}_2\text{OH}$, on peut envisager l'addition nucléophile de l'oxygène sur NO_2^+ suivie d'une déprotonation. Ces deux étapes se produiront sur les quatre fonctions alcool de P.



2. CO_2 et NO_2^+ sont isoélectroniques de l'ion azoture.

B.I.2. Pour NaN_3 , les longueurs des liaisons NN sont identiques, on peut donc proposer une structure symétrique. Pour les deux autres azotures, les liaisons sont de longueurs différentes, ce qui conduit à proposer des structures dissymétriques. L'écriture de l'ion azoture sous plusieurs formes mésomères permet d'envisager les structures de Lewis ci-après.



Une plus grande différence d'électronégativité entre N et Na qu'entre N et H ou C conduit à proposer respectivement une interaction plutôt ionique ou plutôt covalente.

B.I.3. 1.

Espèce	NH_2^-	NH_3	NO_3^-	N_3^-
NO (N)	-III	-III	+V	-I/3

- Lors de cette transformation, l'élément azote passe des nombres d'oxydation +V et -III à -I/3, ce qui correspond à une rétrodismutation ou médiamutation. L'amidure joue à la fois un rôle de base (obtention de NH_3) et son rôle de réducteur.
- En réalisant la synthèse avec un défaut de NaNO_3 , l'excès de NaNH_2 est transformé en NH_3 soluble dans l'eau. NaOH est aussi soluble alors que l'azoture de sodium l'est beaucoup moins : on peut donc réaliser une précipitation sélective.

B.II.1. 1. Sous 1 bar, à 300 K, une enceinte de 70 L contient $n = (10^5 \cdot 70 \cdot 10^3) / (8,314 \cdot 300) = 2,80$ moles de gaz parfait. Pour produire 2,80 mol de N_2 selon la réaction (1), il faut donc $(2/3) \cdot 2,80$ mol de NaN_3 soit 121,3 g. (voir remarque en B.II.)

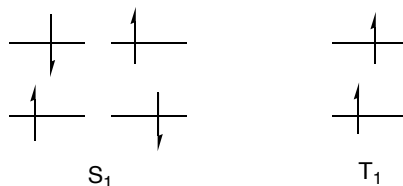
- 2,80 mol de diazote, à 300 K, dans une enceinte de 500 cm^3 , sont soumis à une pression $P = 2,80 \text{ RT} / 500 \cdot 10^{-6} = 140 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Stockée sous forme d'azoture de sodium, cette quantité potentielle de gaz occupe un volume de 66 cm^3 (erreur d'un facteur 100 sur la valeur de la masse volumique dans l'énoncé). Le « stockage chimique » est plus adapté que le « stockage physique » !

- B.II.2. 1. Les réactions (2) et (3) sont des réactions de sécurité car :
- (2) permet d'éliminer le sodium formé (inflammable à l'air et à l'humidité)
 - (3) permet de neutraliser les bases K_2O et Na_2O (oxydes donnant dans l'eau les bases fortes dangereuses NaOH et KOH)
2. Cette réaction (2) renforce la production de gaz !
On peut donc modifier le calcul du B.II.1.1. en combinant (1) et (2) selon :

$$2 \text{KNO}_3 + 10 \text{NaN}_3 \rightarrow 16 \text{N}_2 + \text{K}_2\text{O} + 5 \text{Na}_2\text{O}$$
Il faut alors seulement $(10/16) \cdot 2,80 = 1,75$ moles d'azoture de sodium, soit une masse de 113,75 g.

Quatrième partie : conversion de l'énergie chimique en énergie lumineuse

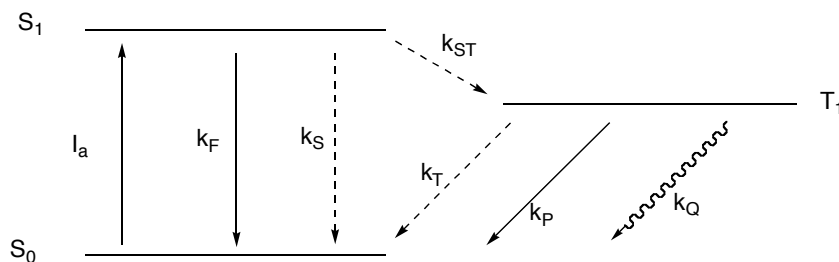
- A.I. Les états excités correspondent à un remplissage des niveaux d'énergie sans appariement ; un électron de la HO passe dans la BV avec ou sans retournement de spin :



En réalité, l'état triplet ($S=1$) se décompose en trois microétats dégénérés en l'absence de champ magnétique puisque m_s prend les valeurs 1 (spins up, voir ci-dessus), 0 (combinaison linéaire spins up et down) ou -1 (spins down). L'état singulet ($S=0$, donc $m_s = 0$) est une autre combinaison linéaire up-down).

L'état triplet T_1 est a priori plus bas en énergie.

A.II.1.



Pour k_Q , voir question A.II.4.

A.II.2. $\phi_F = k_F[S_1]/v_a$ $\phi_P = k_P[T_1]/v_a$ $\phi_{ST} = k_{ST}[S_1]/v_a$

A.II.3. L'énoncé suggère la possibilité d'appliquer l'AEQS aux états excités S_1 et T_1 :

$$V_a = (k_F + k_S + k_{ST})[S_1] \quad (1) \quad \text{et} \quad k_{ST}[S_1] = (k_T + k_P)[T_1] \quad (2)$$

Ce qui conduit aux expressions suivantes des rendements quantiques, ne faisant pas apparaître la concentration en M :

$$\phi_F = k_F / (k_F + k_S + k_{ST}) \quad \phi_P = k_P k_{ST} / ((k_F + k_S + k_{ST})(k_T + k_P)) \quad \phi_{ST} = k_{ST} / (k_F + k_S + k_{ST})$$

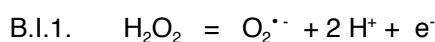
A.II.4. 1. Lorsqu'un processus de désactivation par collision s'ajoute aux précédents, seule l'équation (2) est modifiée en : $k_{ST}[S_1] = (k_T + k_P + k_Q[Q])[T_1]$.

$$\text{On en déduit : } \phi_P^{(Q)} = k_P k_{ST} / ((k_F + k_S + k_{ST})(k_T + k_P + k_Q[Q]))$$

$$\text{et donc : } \phi_P / \phi_P^{(Q)} = (k_T + k_P + k_Q[Q]) / (k_T + k_P) = 1 + k_Q[Q] / (k_T + k_P)$$

$f([Q])$ est une droite de pente $k_Q / (k_T + k_P)$

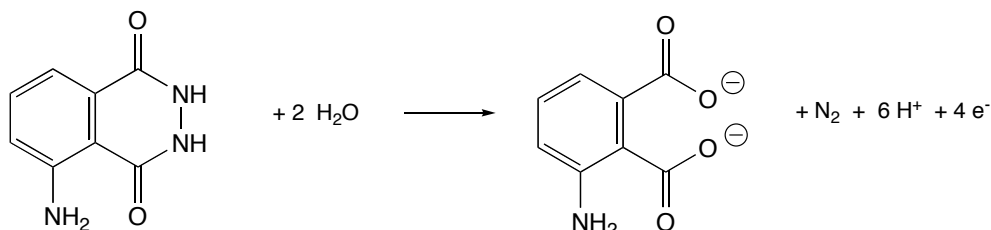
2. La molécule de quencher récupère l'énergie $E_{T_1} - E_{S_0}$ lors de la collision pour atteindre le niveau d'énergie E_i de son état excité. Le transfert d'énergie ne peut pas se faire si $E_{T_1} - E_{S_0} < E_i$. $E_M = E_{T_1} - E_{S_0}$ est donc la valeur maximale de l'énergie de l'état excité du quencher pour que la désactivation de M puisse se faire par ce processus de collision.



B.I.2. Un oxydant est donc nécessaire pour oxyder l'eau oxygénée : ce rôle est rempli par le cuivre au degré II complexé sous forme $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

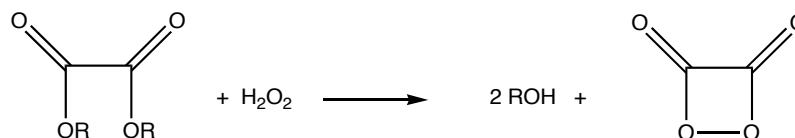
B.I.3. Le maximum de fluorescence de l'ion aminophtalate coïncide avec l'émission observée dans cette expérience : l'espèce B est donc l'ion aminophtalate, qui est formé dans l'état excité B^* qui est un état singulet S_1 , puisque la désexcitation se fait par fluorescence.

B.I.4. La demi-équation électronique suivante confirme bien que le luminol L est oxydé en B :



B.II.1. Ici, le nucléofuge est le 2,4-dinitrophénolate ; le substituant nitro- (NO_2^-) est inductif et mésomère attracteur et se trouve en position ortho et para de O^- , ce qui permet une meilleure répartition de la densité électronique sur l'anion, avec une délocalisation complète du nuage π .

B.II.2.



B.II.3. 1. D'après l'énoncé, on peut écrire $E^* + F_i \rightarrow E + F_i^*$ puis $F_i^* \rightarrow F_i + h\nu_i$. On peut donc penser que F_i est un « quencher ».

B.II.3. 2. Pour F_1 , la délocalisation s'étant sur 30 atomes de carbone, pour F_2 26 atomes et pour F_3 42 atomes. On en déduit le classement suivant des écarts HO-BV (noté ΔE_i pour F_i) : $\Delta E_3 < \Delta E_1 < \Delta E_2$. Le rayonnement émis lors du retour de F_i à l'état fondamental est de longueur d'onde ν_i avec $\Delta E_i = h\nu_i$. On a donc $\nu_3 < \nu_1 < \nu_2$ ce qui peut correspondre avec une émission dans le jaune pour F_3 , le vert pour F_1 et le bleu pour F_2 .