

Examen de Cinétique et Photochimie

Mercredi 21 janvier 2009
Durée : 2 heures

Ce document a 3 pages

M : mole par litre

- Les calculettes sont autorisées.
- Aucun document n'est autorisé.

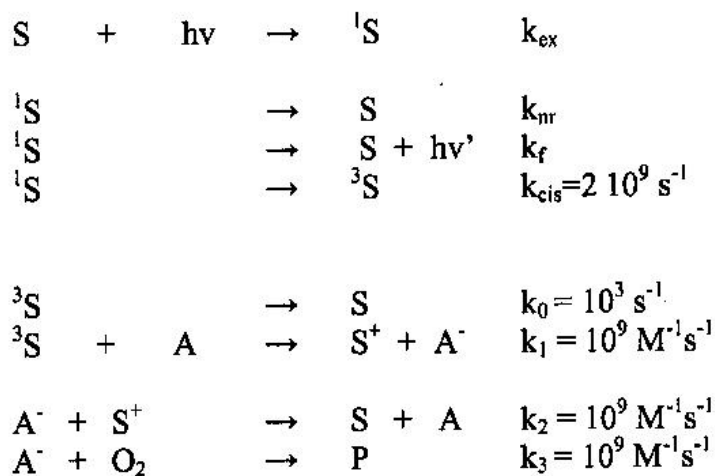
1) Décrivez en un paragraphe les principes sur lesquels est fondée la théorie du complexe activé utilisée pour calculer les constantes de vitesse de réactions. Donnez l'expression de la constante de vitesse selon cette théorie. Comparez cette théorie à celle des collisions.

2) Sachant que le rayon de A est de 0,3 nm et celui de B est de 0,3 nm, et que la constante de diffusion D_{AB} est de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à température ambiante (25°C), calculez la constante de vitesse limitée par diffusion de la réaction de A + B.

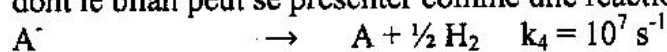
3) Discuter les effets de solvation sur

- la vitesse des réactions
- la différence des énergies (ou longueurs d'onde) du spectre d'absorption et du spectre de fluorescence d'une molécule.

4) Jules Vernes pensait que dans le futur l'hydrogène et l'oxygène de l'eau seraient employés comme combustibles inépuisables. Mais pour extraire O_2 et H_2 de l'eau, il faut de l'énergie. Ainsi des chercheurs rêvent d'utiliser l'énergie solaire pour essayer de produire de l'hydrogène à partir de l'eau. Ils ont établi le schéma réactionnel en milieu aqueux ci-dessous essayant de tenir compte de toutes les réactions qui peuvent avoir lieu. Le processus commence lorsque la molécule S absorbe la lumière donnant l'état singulet ^1S , puis l'état triplet ^3S qui peut réagir avec l'accepteur d'électron A. L'accepteur réduit A^- peut donner lieu à 3 réactions dont seulement une donne l'hydrogène désiré.



En présence d'un catalyseur comme le Pt et de l'eau, A⁻ donne de l'hydrogène dont le bilan peut se présenter comme une réaction du premier ordre :

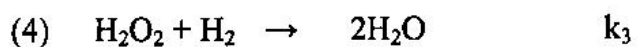


- Calculer le rendement quantique ϕ_T de formation du triplet ${}^3\text{S}$ sachant que la durée de vie de singulet excité ${}^1\text{S}$ est 0,25 ns.
- Supposant l'état photo-stationnaire en ${}^1\text{S}$, ${}^3\text{S}$ et A^- déduisez une équation cinétique pour la formation de H_2 (c'est-à-dire $d[\text{H}_2]/dt$).
- En absence d' O_2 , comment est-ce qu'on obtient un rendement maximal de formation d' H_2 ?
- Est-ce que la présence d'oxygène dans l'eau ($[\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$) est nuisible au rendement d' H_2 ? Estimez le changement dans le rendement si $[\text{S}^+]$ est négligeable.

5) Pour la réaction suivante en phase gazeuse :



le mécanisme suivant est proposé pour expliquer les observations expérimentales :



Expérimentalement la vitesse observée de formation de N_2 est de la forme:

$$d[\text{N}_2]/dt = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Dérivez une expression pour $d[\text{N}_2]/dt$ à partir du mécanisme ci-dessus et montrez quel doit être le rapport des vitesses des différentes étapes pour retrouver la forme expérimentale.