

Étude d'un mécanisme de réaction photochimique et son application à l'enseignement de la cinétique chimique

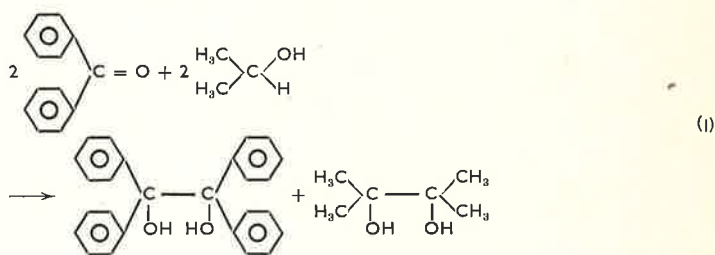
par Marie-Paule Pileni
(Assistante à l'Université Pierre-et-Marie-Curie)

L'étude des réactions photochimiques s'est beaucoup développée au cours de ces dernières années et il est apparu nécessaire d'introduire dans l'enseignement de la cinétique chimique, au niveau du 2^e cycle de l'enseignement supérieur, des expériences illustrant l'utilisation aussi bien de la photolyse éclair que de la photolyse continue pour l'étude des mécanismes de réaction.

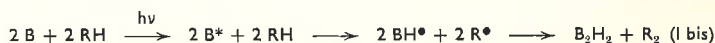
Nous décrivons brièvement dans cet article deux manipulations qui viennent d'être mises au point pour les étudiants du certificat C2 de la maîtrise de chimie physique à l'Université Pierre-et-Marie-Curie. Elles concernent l'analyse d'une réaction photochimique, tout d'abord globalement au cours d'une irradiation par un flux lumineux continu de relativement faible intensité (photolyse continue), puis au cours d'une irradiation par un flux très bref de haute intensité (photolyse éclair). Dans ce dernier cas, il est possible d'étudier la cinétique de formation ou de disparition d'espèces intermédiaires à courte durée de vie. L'évolution de ces espèces est analysée par spectrométrie d'absorption. La photolyse éclair constitue donc une méthode d'analyse de phénomènes rapides.

Choix de la réaction photochimique

La réaction étudiée est la formation du benzopinacol (B_2H_2) par irradiation de la benzophénone (B) en solution dans l'isopropanol (RH) en l'absence d'oxygène dissous. La réaction globale est :



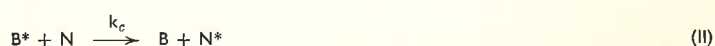
D'après Porter (1), c'est une réaction photochimique du type :



B^* est un état excité de la benzophénone

BH^\bullet est le radical cétyle; c'est une espèce transitoire à courte durée de vie

La réaction est inhibée par le naphthalène (N). Il y a donc compétition entre la formation du benzopinacol (réaction I bis) et la désactivation de l'état excité de la benzophénone B^* par transfert d'énergie au cours de collisions avec les molécules N suivant la réaction



Photolyse continue

L'expérience consiste à déterminer le rendement quantique de formation de benzopinacol $\Phi_{B_2H_2}$, à partir de la benzophénone pure, et à étudier sa variation pour différentes concentrations en naphthalène (N). Ce rendement quantique diminue lorsque (N) augmente. A partir de l'expression de Stern-Volmer (2) :

$$\frac{1}{\Phi_{B_2H_2}} = \frac{1}{\Phi_{B_2H_2}^0} + \tau \frac{k_r}{\Phi_{B_2H_2}^0} (N)$$

il est possible de calculer la durée de vie τ de l'état excité B^* de la benzophénone en l'absence de naphthalène, si l'on connaît la constante de vitesse k_r de la réaction de transfert (2). On peut prendre pour k_r la constante de diffusion du naphthalène dans l'isopropanol.

Le diagramme des niveaux excités de la benzophénone et du naphthalène, obtenu à partir des spectres d'absorption et de luminescence, est porté sur la figure 1. Étant donné l'énergie minimale des photons qui conduisent à la formation du benzopinacol, le seul état excité directement qui intervienne dans la réaction est $B^*(S_1)$.

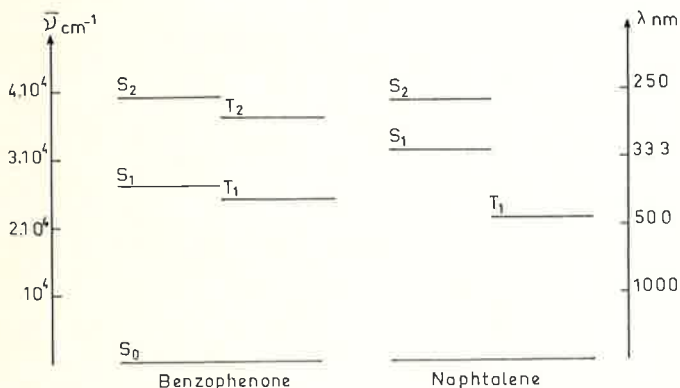
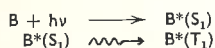


Figure 1.

Un transfert d'énergie intermoléculaire ne peut avoir lieu qu'entre états excités de même multiplicité; il est de plus nécessaire que l'état excité de l'accepteur (ici N) ait une énergie inférieure à celle de l'état excité du donneur (ici B). Seul le transfert $B^*(T_1) \rightarrow N^*(T_1)$ est énergiquement possible. En conséquence, on peut établir le schéma réactionnel suivant :

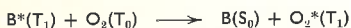


par intercombinaison



L'état excité responsable de la réaction de formation du benzopinacol est donc le premier état triplet de la benzophénone.

Il faut remarquer que les molécules excitées à l'état triplet peuvent se désactiver en présence d'oxygène suivant la réaction :



La formation du benzopinacol n'a donc lieu qu'en l'absence d'oxygène dissous; le dégazage des solutions se fait par bullage d'azote pendant un quart d'heure.

L'intensité lumineuse est fournie par une lampe à vapeur de mercure; elle est de $4 \cdot 10^{-4}$ Einstein $cm^{-2} sec^{-1}$. Les solutions de benzophénone de concentration 0,5 M, sont irradiées pendant 30 mn. La concentration de naphthalène varie entre 10^{-3} et $5 \cdot 10^{-3}$ M.

La durée de vie de l'état excité $B^*(T_1)$ est de l'ordre de $7,6 \cdot 10^{-8}$ sec.

Photolyse éclair

Par photolyse éclair, nous observons une espèce qui disparaît en quelques millisecondes : c'est une espèce transitoire. Elle est identifiable par son spectre d'absorption qui est différent de celui de la benzophénone et du benzopinacol.

L'espèce transitoire (ici BH^{\bullet}) est formée durant l'éclair. Celui-ci dure un temps Δt suffisamment court pour que la proportion de BH^{\bullet} réagissante soit négligeable; ceci impose la condition $\Delta t \ll \tau_{BH^{\bullet}}$ où $\tau_{BH^{\bullet}}$ est la durée de vie de l'espèce transitoire. La concentration en BH^{\bullet} est fonction de l'intensité de la source.

Lorsque l'éclairement s'arrête, BH^{\bullet} disparaît; la mesure de l'évolution de sa concentration au cours du temps permet l'étude cinétique. La concentration de BH^{\bullet} est déterminée à partir de la variation de l'intensité I d'une lumière monochromatique transmise par la solution étudiée. D'après la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = \exp. - \epsilon_{\lambda} c l$$

où I_0 est l'intensité incidente,

ϵ_{λ} le coefficient d'absorption molaire, généralement exprimé en cm^2

$mole^{-1} cm^{-1}$; il est caractéristique de l'espèce moléculaire et de la longueur d'onde,

c la concentration molaire de BH^{\bullet} ,

l le trajet parcouru par le rayonnement dans la solution.

La grandeur mesurée est l'absorbance A définie par

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = 0,43 \epsilon_{\lambda} c l$$

A est proportionnelle à la concentration. De la variation de A en fonction du temps, il est possible de déterminer, dans des cas simples, l'ordre de la réaction et sa constante de vitesse.

Remarquons que si un deuxième éclair est produit à un instant suffisamment rapproché du premier pour que la concentration de l'une des espèces intermédiaires soit encore notable, il est possible d'observer le spectre d'absorption de cette espèce.

Principe de l'appareillage

L'éclair photolytique est obtenu en déchargeant un condensateur de $1 \mu F$ de capacité, précédemment chargé sous 9 à 15 kV, dans des lampes remplies de xénon, qui émettent dans un large domaine du spectre visible et ultra-violet (cf. fig. 2). La durée de l'éclair (50 μsec) est indépendante de l'énergie déchargée.

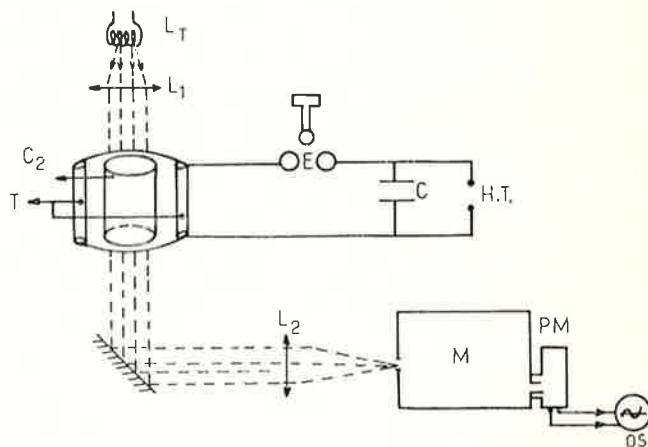


Figure 2.

Schéma de principe.

L_T = lampe au tungstène.

L_1, L_2 = lentilles.

C_2 = cellule.

T = tubes à décharge.

E = éclateur.

C = condensateur.

HT = haute tension.

M = monochromateur.

PM = photomultiplicateur.

OS = oscilloscope.

La solution étudiée est placée dans une cuve en verre munie de deux fenêtres d'observation parallèles.

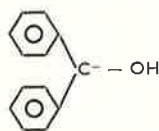
La source d'analyse est une lampe à filament de tungstène. Deux lentilles donnent de la source une image qui est projetée sur les fentes d'entrée d'un monochromateur à réseau (cf. fig. 2).

L'intensité lumineuse est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur 1 P 28, relié à un oscilloscope dont le balayage est déclenché par l'impulsion d'amorçage de l'éclair photolytique. La variation en fonction du temps de l'intensité lumineuse transmise par la solution est enregistrée sur l'écran de l'oscilloscope puis photographiée à l'aide d'une caméra polaroid.

Résultats

La courbe de décroissance de l'intensité I en fonction du temps, observée pour la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce transitoire, soit 540 nm, est présentée sur la figure 3. De cette courbe, on déduit la variation de l'absorbance, puis de la concentration c en fonction du temps, pour une longueur d'onde fixée.

Il est alors possible d'étudier la cinétique de l'espèce transitoire; sa vitesse de disparition est d'ordre 2; cette espèce transitoire est très probablement un radical qui disparaît par dimérisation; d'après le schéma réactionnel, on peut admettre qu'il s'agit du radical cétyle



formé par fixation d'un atome d'hydrogène de l'isopropanol sur la benzophénone après rupture de la double liaison $C=O$.

L'absorbance peut aussi être mesurée à un temps fixé après l'éclair pour différentes longueurs d'onde; ceci permet d'analyser la bande

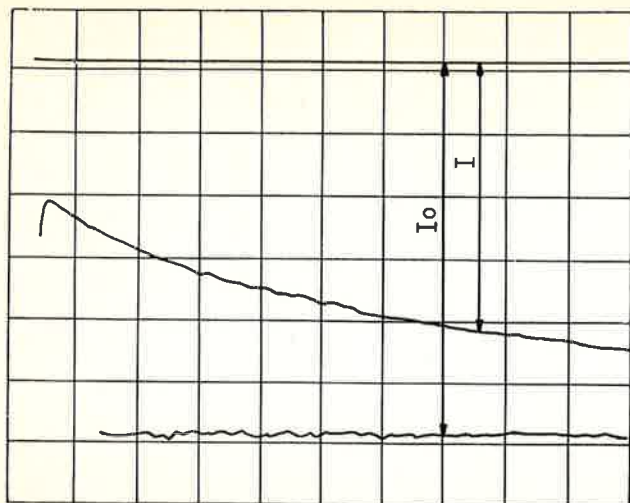


Figure 3.

d'absorption de l'espèce transitoire et en particulier de déterminer son maximum.

En présence de naphthalène, la cinétique de l'espèce transitoire reste inchangée; seule la valeur de sa concentration extrapolée au temps zéro (instant qui suit immédiatement l'éclair*) diminue lorsque la concentration en naphthalène augmente. Le naphthalène n'agit donc pas

* Ceci revient à négliger la proportion d'espèce transitoire disparue pendant la durée de l'éclair.

sur l'espèce transitoire mais sur une espèce intermédiaire dont la formation précède celle de l'espèce transitoire.

Lorsque la concentration en naphthalène est suffisante ($7 \cdot 10^{-3}$ M), on observe la disparition totale du radical cétyle et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dont le maximum se situe à 410 nm. C'est l'absorption triplet-triplet du naphthalène. Comme l'état triplet du naphthalène ne peut être obtenu que par transfert d'énergie à partir de l'état triplet de la benzophénone, ceci montre expérimentalement que $B^*(T_1)$ est bien l'état précurseur de la réaction.

La décroissance de l'état triplet du naphthalène est observée pour la longueur d'onde du maximum de l'absorption $T - T$. A partir de cette courbe, il est possible de déterminer sa durée de vie; elle est de 50 μsec .

Conclusion

Au cours de ces deux expériences, réalisées avec un appareillage relativement simple et peu coûteux (3), il est possible d'élucider complètement le mécanisme d'une réaction photochimique type, la pinacolisation de la benzophénone.

Remerciements

Je tiens à remercier, Madame C. Bonnelle, Professeur à l'Université Pierre-et-Marie Curie, Responsable du certificat C2 de la Maîtrise de chimie physique pour la direction active de ce travail. Que mes collègues, Maîtres-assistants, Assistant, Ingénieurs, Techniciens du Laboratoire de chimie physique soient remerciés de leur aide indispensable à la mise au point de l'appareillage.

Bibliographie

- (1) A. Beckett and G. Porter, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2038.
- (2) Cours de photochimie de Madame C. Bonnelle.
- (3) D. M. Goodall, P. W. Harrison and J. H. M. Wedderburn, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 669.