

## Travaux pratiques pour les élèves de math sup réalisés dans un laboratoire de recherche universitaire : mécanismes réactionnels et cinétique

C. Carré\*  
R. Tupinon\*\*  
D.J. Lougnot\*

De nombreux travaux effectués au Laboratoire de photochimie générale de Mulhouse sont consacrés tant à l'étude en temps réel des états excités des composés photosensibles qu'à celle des milieux photopolymérisables. Une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels mis en jeu apporte des informations très utiles sur le plan fondamental. Ceci permet de proposer des systèmes chimiques plus performants et débouchant sur des applications développées dans le cadre de contrats industriels.

C'est en 1985 que le CNRS lança l'opération « 1000 classes-1000 chercheurs » pour encourager l'ouverture des laboratoires aux lycéens. Par ailleurs, il est souvent reproché aux classes préparatoires de privilégier la connaissance théorique sur l'expérience [1]. Pourquoi alors, dans l'état d'esprit de l'opération CNRS, ne pas s'adresser aux classes de Sup ou Spé pour leur donner une autre vision de la pratique expérimentale ?

Cet objectif est à l'origine de deux travaux pratiques destinés aux élèves du lycée Schweitzer de Mulhouse et organisés au Laboratoire de photochimie générale. Il s'agit d'illustrer le cours de cinétique chimique de mathématiques supérieures, tout en donnant aux étudiants la possibilité de découvrir le monde de la recherche.

### I. Quel est l'objectif pédagogique ?

Le programme de cinétique chimique de mathématiques supérieures doit permettre aux élèves d'acquérir les notions de base sur les mécanismes réactionnels (décomposition en actes élémentaires, approximation de l'état stationnaire, intermédiaires réactionnels...) [2]. Ce cours reste trop souvent abstrait en dépit du fait qu'il est explicitement demandé aux enseignants d'illustrer ces notions par des exemples concrets tirés de la chimie organique.

Un mécanisme réactionnel est généralement décrit comme une succession de processus élémentaires, basés sur des hypothèses permettant de lui associer une vitesse de réaction en accord avec

l'expérience. Cette approche apparaît souvent artificielle, car elle donne l'impression de postuler chaque étape à partir de considérations purement théoriques. Ce n'est pas l'enseignant qui est en cause, car il ne peut que décrire ces manipulations et proposer comme support expérimental des tableaux de résultats tirés d'un manuel de cours. De telles expériences supposent l'emploi de moyens très sophistiqués qu'il est difficilement imaginable de mettre en œuvre dans le cadre des travaux pratiques de lycée ou même des préparations à l'agrégation. D'autre part, la description d'un mécanisme fait intervenir des intermédiaires réactionnels. Ceux-ci apparaissent souvent comme des objets artificiels et parfois « suspects » dont la réalité est un peu mystérieuse dans l'esprit des élèves [3]. Les enseignants n'ont pratiquement rien à leur disposition pour montrer que ces espèces existent réellement.

Une solution à ce problème consiste à se tourner vers les laboratoires de recherche des universités qui ont le matériel nécessaire à la mise en place de manipulations susceptibles d'illustrer le cours de cinétique. Ceci peut sembler à première vue difficile à organiser mais n'est pas impossible puisque, depuis trois ans, une telle expérience fonctionne à Mulhouse. Elle se présente pour les élèves sous forme d'un TP classique de 2 heures. Le texte qui leur est distribué est rédigé en fonction du programme et de leurs connaissances générales. Le but et les bases théoriques de l'expérience sont exposés aux cours d'une séance préliminaire d'une heure. A cette occasion, les étudiants visitent les laboratoires de recherche. Ils effectuent ensuite les manipulations décrites par groupe de quatre, en compagnie d'un chercheur CNRS. Ils préparent eux-mêmes les échantillons, manipulent les dispositifs de spectroscopie et, après avoir trouvé la mise en équation du problème, assurent le traitement des résultats [4].

Le cours de cinétique chimique trouve ainsi un support concret que ne donnent pas les exercices habituels. Ces travaux pratiques permettent aussi de prendre conscience du rôle déterminant que jouent les moyens informatiques dans la gestion des instruments de recherche et les techniques statistiques dans l'exploitation des

(\*) École Nationale Supérieure de Chimie, Laboratoire de photochimie générale, 3 rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex.

(\*\*) Lycée Albert-Schweitzer, 2 boulevard de la Marne, Boîte Postale 1237, 68054 Mulhouse.

résultats expérimentaux. Les élèves sont, à l'école de chimie, en contact direct avec un chercheur et le dialogue s'établit facilement. Ainsi, les étudiants peuvent mieux apprécier ce que sont les métiers de la recherche et envisager leur avenir au-delà des années de préparation au concours d'une manière plus concrète. C'est peut-être aussi l'occasion de leur faire découvrir et de les motiver pour les carrières de la chimie.

## II. Principes des expériences

Puisque le Laboratoire de photochimie générale dispose d'un équipement de spectroscopie cinétique rapide par laser [5], le premier TP propose d'effectuer une expérience qui fait intervenir une ou plusieurs étapes observables en temps réel. La réaction considérée, qui met en jeu plusieurs espèces transitoires, est la photoréduction de la benzophénone en présence d'un alcool.

Le second TP est basé sur les techniques d'enregistrement holographique qui permettent de suivre en temps réel une photopolymérisation directement en film.

### 1. Étude d'une photoréduction par spectroscopie cinétique laser

L'expérience décrite a pour but d'étudier les intermédiaires mis en jeu dans la photoréduction de la benzophénone (BP) par le méthanol (RH) [6].

Les étapes du mécanisme réactionnel sont les suivantes :

- |  |  |
|--|--|
| (1) BP → BP*   | excitation photochimique                 |
| (2) BP* → BP   | désactivation de l'état excité           |
| (3) BP* + RH → BPH' + R'                                   | photoréduction                           |
| (4) BPH' + R' → BPHR, (BPH) <sub>2</sub> et R <sub>2</sub> | désactivation des espèces intermédiaires |

En pratique, l'expérience consiste à visualiser les espèces BP\*, BPH' et à étudier les étapes (2) et (3) du mécanisme pour en déterminer les constantes de vitesse. En utilisant le fait que les échelles de temps de vie de BP\* (submicroseconde) et BPH' (millesseconde) sont très différentes, on peut observer de manière indépendante les cinétiques d'évolution de ces deux espèces. Cette expérience utilise une technique de pointe dont sont dotés seulement quelques laboratoires universitaires : la *spectroscopie cinétique par laser*. Elle permet de suivre l'évolution temporelle de la concentration des espèces transitoires par l'intermédiaire de leur absorption propre et, par là, d'étudier leurs cinétiques de désactivation ou de réaction. La présentation détaillée du TP fait l'objet d'une publication qui paraîtra dans l'un des prochains numéros du *Bulletin de l'Union des Physiciens*.

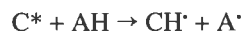
### 2. Application des techniques d'enregistrement holographique à l'étude d'un système photopolymérisable

La seconde manipulation, basée sur la *spectroscopie holographique*, propose d'étudier une photopolymérisation en film. Le support sensible considéré fait actuellement l'objet d'applications originales dans le domaine de l'holographie et qui sont développées par le laboratoire en collaboration avec les opticiens [7].

### 2.1. Le système photopolymérisable

Le milieu réactionnel est constitué d'un colorant (C), d'une amine (AH) et d'un monomère (M).

C'est sous l'action de la lumière que le système polymérise. Les photons incidents sont absorbés par le colorant qui passe dans un état excité (C\*). C\* peut revenir à l'état fondamental ou réagir avec l'amine qui, ici, intervient en tant que donneur d'atome d'hydrogène :



Le radical A\* peut, ensuite, amorcer la polymérisation du monomère qui est une réaction radicalaire en chaîne. Le schéma réactionnel est le suivant :

- **Création des espèces actives et amorçage :**

- (1)  $C \xrightarrow{h\nu} C^*$
- (2)  $C^* \rightarrow C$
- (2')  $C^* + O_2 \rightarrow C + O_2^*$   
 $O_2^* + A \rightarrow \text{peroxydes}$
- (3)  $C^* + AH \rightarrow CH^* + A^*$
- (4)  $2 CH^* \rightarrow C + CH_2$
- (5)  $A^* + M \rightarrow AM^*$

- **Propagation :**

- (6)  $AM_n^* + M \rightarrow AM_{n+1}^*$

- **Terminaison :**

- (7)  $AM_p^* \rightarrow$  piégeage des espèces radicalaires dans les mailles de l'édifice tridimensionnel
- (8)  $AM_n^* + AM_p^* \rightarrow AM_{n+p} A$

### 2.2 Principe de la méthode optique d'analyse

#### 2.2.1 Interférence de deux ondes planes

Lorsque deux ondes cohérentes et de même fréquence se superposent en un point M, il y a interférence. L'amplitude résultante dépend des caractéristiques respectives des deux ondes incidentes. Si elles sont en phase au point considéré, l'amplitude est maximale. Si elles sont en opposition de phase, l'amplitude est minimale.

Dans le cas particulier où les ondes sont planes, symétriques, de même intensité (I) et que les angles d'incidence par rapport au plan (O,x,y) sont  $\theta$  et  $-\theta$  (figure 1), l'intensité lumineuse en M de coordonnées (x,y,z) est donnée par :

$$I(x,y,z) = 2I \left( 1 + \cos \left( \frac{4\pi}{\lambda} x \sin \theta \right) \right)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde.  $I(x,y,z)$  est une fonction sinusoidale de x, indépendante de y et z. L'interfrange ( $\Lambda$ ) est la distance qui sépare deux maximums ou minimums consécutifs :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

#### 2.2.2 Création d'un réseau dans la matrice photopolymérisable

Lorsqu'un échantillon photopolymérisable est placé dans le champ d'interférence, il est soumis à une répartition sinusoidale en intensité lumineuse ( $I(x,y,z)$ ). Dans les régions correspondant aux franges d'intensité maximale, il y a réaction chimique : les photons incidents induisent localement la polymérisation du support. L'apparition des chaînes polymères se traduit par une

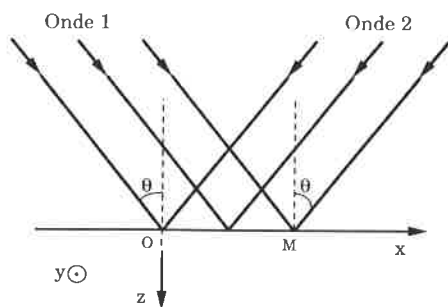


FIGURE 1. - Définition des axes Ox, Oy et Oz et de l'angle d'interférence.

variation d'indice de réfraction ( $\Delta n$ ) dans ces zones (monomère et polymère ne sont pas caractérisés par le même indice). En revanche, dans les franges d'intensité faible, il n'y a pas réaction.

Si la réponse du matériau est linéaire (taux de polymérisation inférieure à 10 %), l'indice de réfraction du milieu est alors une fonction sinusoïdale de l'abscisse du point considéré (figure 2). Cette modulation correspond à la formation d'un réseau dans la matrice. Son épaisseur étant très supérieure à celle de l'interfrange (50  $\mu\text{m}$  pour une interfrange de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ) : le réseau est épais. Il diffracte la lumière, mais lorsqu'il est traversé par un rayon lumineux, la figure obtenue est différente de celle observée pour les réseaux lignés plans couramment étudiés [8].

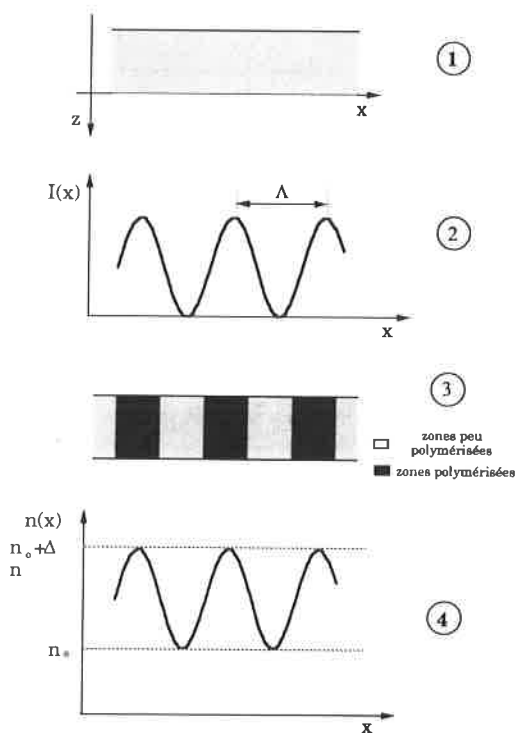


FIGURE 2. - Principe d'enregistrement d'un réseau sinusoïdal dans une matrice photopolymérisable :

- 1 - matrice avant irradiation,
- 2 - figure d'interférence incidente :

$$I(x) = 2I(1 + \cos \frac{2\pi x}{\Lambda})$$

- 3 - matrice après irradiation,
- 4 - modulation d'indice de réfraction créée dans le matériau ( $n_0$  = indice de réfraction du monomère).

### 2.2.3 Lecture du réseau et montage expérimental

Si une onde lumineuse traverse le réseau, les propriétés de l'onde sont modifiées : c'est l'opération de lecture. Il y a diffraction et un nouveau faisceau apparaît dans la direction  $-\psi$  par rapport à l'axe Oz, si  $\psi$  est l'angle d'incidence du faisceau de lecture (figure 3).

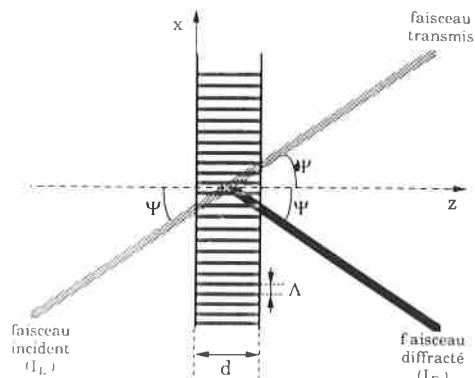


FIGURE 3. - Faisceaux transmis et diffractés par un réseau épais ( $d > 10 \Lambda$ ).

L'intensité du faisceau diffracté est maximale si  $\psi$  vérifie la relation:

$$2 \Lambda \sin \psi = \lambda_L$$

où  $\lambda_L$  est la longueur d'onde de lecture. Le rendement de diffraction ( $\eta$ ) qui caractérise le réseau est défini par le rapport de l'intensité du faisceau diffracté ( $I_D$ ) sur celle du faisceau de lecture incident ( $I_L$ ) [9] :

$$\eta = \frac{I_D}{I_L}$$

Écriture et lecture du réseau peuvent être effectuées simultanément si le faisceau de lecture ne perturbe pas la polymérisation du support (les photons de lecture ne doivent pas être absorbés par le système chimique considéré) (figure 4). Au début de l'expérience, il n'y a pas de faisceau diffracté, car le réseau n'existe pas encore. Au fur et à mesure qu'il se forme dans la matrice, l'intensité du faisceau diffracté augmente et est mesurée par une photodiode reliée à un enregistreur graphique. Ce montage permet de tracer la courbe du rendement de diffraction en fonction du temps et donc de suivre la formation du réseau en temps réel. Son étude permet d'accéder à des données cinétiques caractéristiques des réactions chimiques mises en jeu [8, 10].

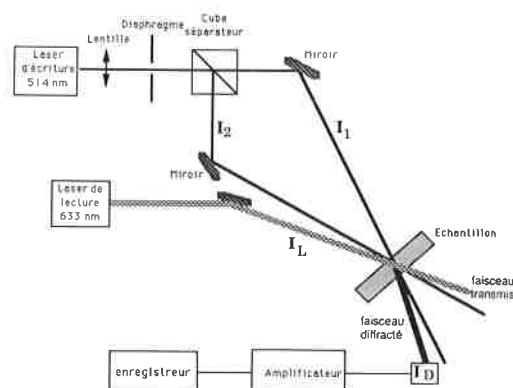


FIGURE 4. - Montage expérimental d'étude en temps réel d'un réseau dans une matrice photopolymérisable.

Le laser utilisé pour créer le réseau est un laser à argon émettant à 514 nm et celui de lecture est un laser He-Ne (633 nm). Le colorant choisi présente une bande d'absorption située entre 450 et 570 nm.

## 2.3 Étude expérimentale

Nous proposons aux élèves de déterminer, pour différentes compositions chimiques de la formule réactive, la vitesse de formation du réseau. Ils préparent eux-mêmes les films photosensibles obtenus par déposition d'une goutte du mélange réactionnel entre deux lames porte-objet de microscope séparées par une cale en aluminium de 30 µm.

### 2.3.1 Étude de courbes $\eta = f(t)$

Les courbes caractéristiques de la formation d'un réseau dans la matrice sont enregistrées pour diverses concentrations en amine (figure 5). Elles peuvent être décomposées en trois parties. La première correspond à la période d'inhibition pendant laquelle le rendement de diffraction reste nul (elle est due à la présence d'oxygène dans les échantillons préparés à l'air libre). Dans la seconde partie, le système polymérise et le réseau se construit. Finalement, le rendement de diffraction se stabilise, car le taux maximal de polymérisation est atteint.

L'interprétation qualitative des résultats expérimentaux est effectuée par les élèves à partir du schéma réactionnel proposé. La discussion est ouverte et les phénomènes, tels que la diffusion des espèces limitée ici par la viscosité initiale du milieu, sont évoqués.

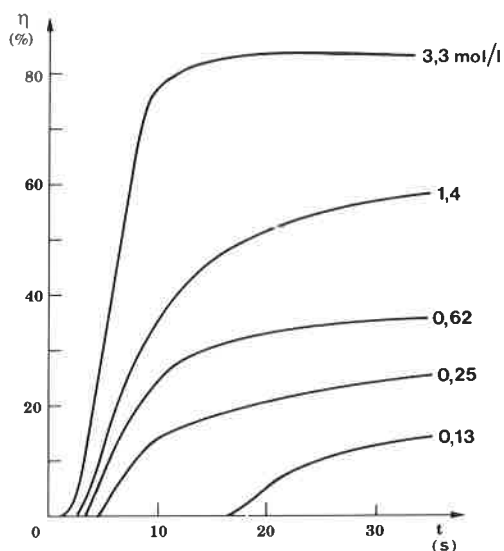


FIGURE 5. - Rendement de diffraction du réseau en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentrations en amine dans la matrice photosensible.

### 2.3.2 Vitesse de formation du réseau

Plus vite se forme le réseau dans la matrice, plus vite augmente son rendement de diffraction.

L'expression théorique du rendement de diffraction d'un réseau sinusoïdal épais est donné par la relation de Kogelnik [11] :

$$\eta = \sin^2 \left[ \frac{\pi (\Delta n) d}{\lambda \cos \theta} \right]$$

Tant que  $\eta$  est inférieure à 0,1, plusieurs approximations peuvent être introduites :

- la fonction sin est remplacée par son développement limité au premier ordre [10],

- la différence d'indice de réfraction entre zones polymérisées et celles non polymérisées ( $\Delta n$ ) est proportionnelle au taux de polymérisation dans les zones qui ont été éclairées ( $\tau$  = nombre de moles de monomère ayant réagi par unité de volume divisé par le nombre initial de moles de monomères par unité de volume) [12] :

$$\Delta n = k\tau \quad (k = \text{constante})$$

-  $\eta$  est expérimentalement représenté par une fonction quadratique du temps (figure 6) :

$$\eta = a^2 t^2$$

où  $a$  est une constante dépendant de la composition chimique et des conditions d'irradiation [7].

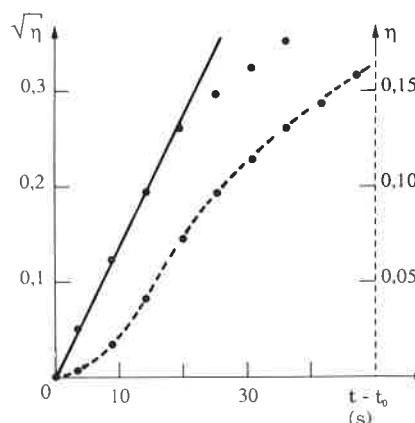


FIGURE 6. - Linéarisation de la courbe du rendement de diffraction en fonction du temps.

Les relations suivantes peuvent alors être écrites :

$$\sqrt{\eta} = a t = \left[ \frac{\pi k d}{\lambda \cos \theta} \right] \tau$$

$$\text{avec } \tau = \frac{[M]_{t=0} - [M]_t}{[M]_{t=0}}$$

Soit en dérivant :

$$\frac{d\tau}{dt} = - \frac{1}{[M]_{t=0}} \frac{d[M]_t}{dt} = \left[ \frac{\lambda \cos \theta}{\pi k d} \right] a$$

La vitesse de polymérisation ( $-d[M]_t/dt$ ) est donc donnée à une constante près par la pente de la droite  $\sqrt{\eta} = f(t)$  (figure 7).

La spectroscopie holographique est une méthode facilement mise en œuvre, à condition de disposer du laser adéquat, pour déterminer une vitesse de polymérisation directement dans les films. C'est à partir de l'étude des courbes de formation des réseaux dans la matrice et de celle de la vitesse de polymérisation en fonction de la concentration en amine que la composition optimale du mélange peut être définie [7]. Les étudiants vérifient, enfin, la validité des conclusions en enregistrant eux-mêmes l'hologramme d'un objet dans le support polymère.

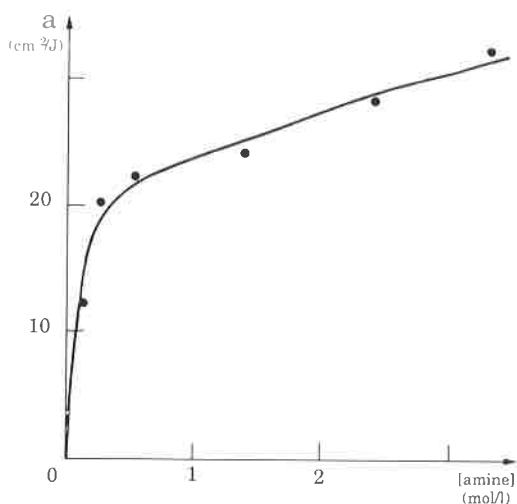


FIGURE 7. - Pente de la droite  $\sqrt{\eta} = f(t)$  (déterminée pour  $\eta < 0,1$ ) en fonction de la concentration en amine.

## Conclusion

Cette collaboration est tout à fait positive sur le plan pédagogique et pratique tant en ce qui concerne les enseignants que les élèves. Une bonne coopération entre les chercheurs et le professeur de « prépa » est nécessaire car, au départ, les contraintes sont nombreuses. Il faut dans un premier temps définir un point commun entre les domaines de recherches du laboratoire et le programme des Sup ou Spé. L'expérience, une fois mise au point, doit être accompagnée d'un document destiné à guider les étudiants. Ne pas leur apporter de surcharge de travail et les faire pénétrer dans le monde actuel de la recherche tout en manipulant sont des conditions nécessaires pour assurer le succès de l'opération. Les activités habituelles du laboratoire ne sont pas perturbées si le sujet est bien choisi et si tous les emplois du temps sont bien coordonnés.

Il serait intéressant que de telles collaborations soient développées en fonction des rapports de proximité entre lycées, universités et écoles d'ingénieurs. L'investissement personnel important que requiert ce genre d'initiative, ne sera jamais un obstacle insurmontable si les partenaires sont passionnés par l'enseignement. La question qui reste ouverte est celle de savoir si un tel objectif pédagogique peut trouver place parmi les activités du chercheur CNRS.

Assurément oui. Sa mission n'est-elle pas d'abord et avant tout de s'impliquer dans la construction du monde scientifique de demain.

## Bibliographie

- [1] Courtois (G.), *Le Monde*, 06.09, 1990, 11-12 ; Compte rendu du colloque « Formation des ingénieurs chimistes. Quelle stratégie pour la France ? », *L'Actualité Chimique*, 1989, n° 5.
- [2] *B.O.*, n° 33, 24 septembre 1987.
- [3] Gaboriaud (R.), Lenormant (D.), *B.U.P.*, 1981, 635, 1247.
- [4] *Le Journal du CNRS*, 1990, 9, 24.
- [5] Fouassier (J.P.), Lougnot (D.J.), Payeme (A.), Wieder (F.), *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 135, 30.
- [6] Turro (N.J.), « Modern Molecular Photochemistry », The Benjamin Cummings, 1978.
- [7] Carré (C.), Lougnot (D.J.), *J. Optics*, 1990, 21 (3).
- [8] Carré (C.), Lougnot (D.J.), Fouassier (J.P.), *Macromolecules*, 1989, 22, 791 ; Fouassier (J.P.), Carré (C.), Lougnot (D.J.), SPIE, *Photopolymer Device Physics, Chem. and Appl.*, 1990, 1213, 201 ; Tomlinson (W.J.), Chandross (E.A.), *Adv. Photochem.*, 1980, 12, 201.
- [9] Collier (R.), Burckhardt (C.B.), Lin (L.H.), « Optical Holography », Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Pub., 1971.
- [10] Bräuchle (C.), Burland (D.M.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, 22, 582.
- [11] Kogelnik (H.), *Microwaves*, 1967, 6 (11), 68 ; Kogelnik (H.), *Bell. Syst. Tech. J.*, 1969, 48, 2909.
- [12] Lorimer (J.W.), *Polymer*, 1972, 13, 46 et 274.