

Une réaction photochrome pour construire des séances de TP originales afin de travailler des notions de cinétique et les incertitudes

Sylvain CLÈDE et Jonathan PIARD

Résumé Des séances de travaux pratiques originales, basées sur la réaction retour d'un composé photochrome (6-NO₂ BIPS), peuvent être mises en œuvre par des élèves de niveau CPGE/1^{er} cycle universitaire afin de travailler des notions de cinétique. Les suivis temporels peuvent s'effectuer par spectroscopie d'absorption UV-Visible, mais aussi par spectroscopie IR ou par spectrofluorimétrie. L'exploitation des données *via* les méthodes différentielle et intégrale mène à la détermination de l'ordre de la réaction p , de la constante de vitesse k et des incertitudes associées. Une étude par spectrophotométrie UV-Visible a ainsi été éprouvée auprès de 60 étudiant-es en CPGE filière PCSI (travail préparatoire inclus). Le phénomène étant renversable, sans photodégradation observée du composé, et la transformation dans l'acétate d'éthyle étant rapide ($t_{1/2} \approx 22$ s à 25 °C), chaque binôme peut réaliser plusieurs acquisitions successives, puis calculer les moyennes et écarts-types de p et k et les comparer aux valeurs de la littérature au moyen d'un zêta-score. Durant deux séances de 2 heures, 30 binômes ont ainsi généré 124 courbes de décroissance d'absorbance. Le protocole expérimental détaillé et la fiche de TP sont fournis clés en main pour une séance de 2 h devant élèves. Un jeu de données est également mis à disposition pour envisager une exploitation statistique exhaustive.

Mots-clés Cinétique chimique, photochromisme, travaux pratiques, incertitudes de mesure.

Abstract A photochromic reaction to design original laboratory sessions for studying kinetics and uncertainties

Original laboratory sessions based on the thermal back-reaction of a photochromic compound (6-NO₂ BIPS) can be implemented for students at the preparatory-class/undergraduate level to introduce key concepts in chemical kinetics. Time-dependent monitoring can be performed using UV-Visible absorption spectroscopy, as well as IR spectroscopy or spectrofluorimetry. Data analysis using both differential and integral methods enables determination of the reaction order p , the rate constant k , and their uncertainties. A UV-Visible spectrophotometry-based version of the experiment was tested with 60 students enrolled in a first-year PCSI preparatory class (including pre-lab work). Since the process is reversible, with no photodegradation of the compound, and the reaction in ethyl acetate is fast ($t_{1/2} \approx 22$ s at 25 °C), each student pair can perform several successive measurements, calculate mean values and standard deviations for p and k , and compare their results with literature values using a zeta-score. Over two 2-hour laboratory sessions, 30 student pairs generated a total of 124 absorbance-decay curves. A detailed experimental protocol and a ready-to-use laboratory worksheet are provided for a 2-hour teaching session. A dataset is also made available to allow comprehensive statistical analysis.

Keywords Chemical kinetics, photochromism, laboratory work, uncertainties.

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chem.2026.518.04>

Le photochromisme : cas du 6-NO₂-BIPS

Le photochromisme est la propriété de certaines entités moléculaires de pouvoir subir une interconversion renversable entre deux isomères, **A** et **B**, caractérisés par des spectres d'absorption distincts. Cette transformation est induite, dans un sens ou dans l'autre, par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique (*figure 1*) [1-4]. Lorsque le retour de la structure **B** vers la structure **A** se produit par voie thermique, on parle de photochrome de type T.

Parmi les composés photochromes de type T, le 1,3,3-triméthylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospirane (6-NO₂-BIPS, n° CAS 1498-88-0, *figure 2A*), peu coûteux et commercialement disponible, a déjà été utilisé dans un contexte pédagogique [5-12].

Le photochromisme pour travailler des notions de cinétique

La cinétique de retour thermique de l'isomère **B** du 6-NO₂-BIPS (mérocyanine **MC**) à l'isomère **A** (normal **N**) a été précédemment

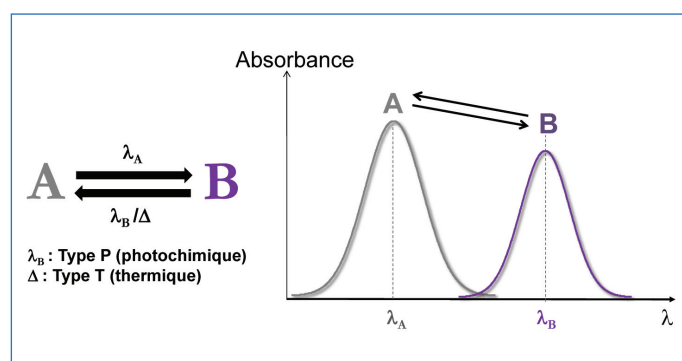


Figure 1 - Principe du photochromisme.

étudiée par spectroscopie d'absorption UV-Visible [5,7-10], IR [11] et spectrofluorimétrie [5,6] dans plusieurs solvants, notamment l'acétate d'éthyle (*figure 2B*) [8,9]. L'acquisition et l'exploitation des données par les étudiants-es *via* les méthodes différentielle et intégrale mène à la détermination de l'ordre de la réaction (p) et de la constante de vitesse (k) dans tous les cas. Ceci permet d'envisager l'élaboration de

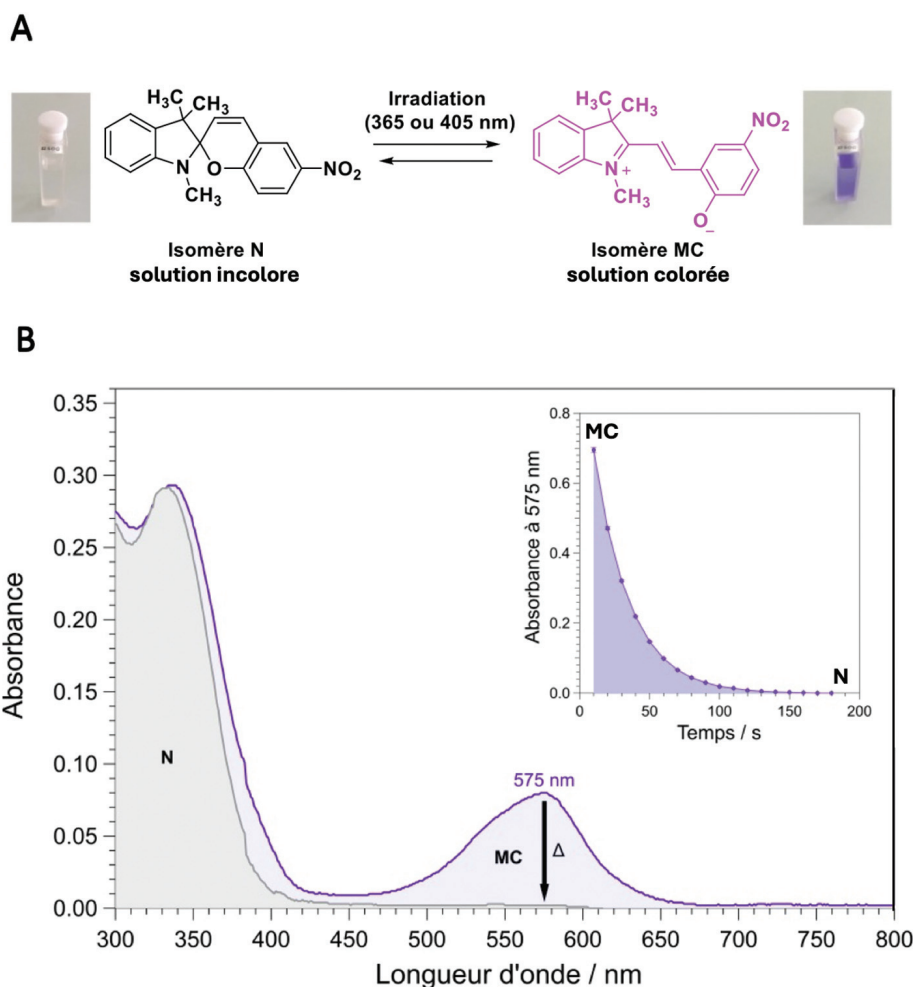


Figure 2 - (A) Structure et réaction photochromique du 6-NO₂-BIPS avec images d'une cuve de solution dans l'acétate d'éthyle avant et après irradiation à 405 nm. (B) Spectres d'absorption de l'isomère N et après irradiation (N+MC) de la solution mère diluée 10 fois ($3,1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) dans l'acétate d'éthyle à 25 °C. Insert : suivi cinétique à 575 nm.

séances de TP permettant de comparer des résultats issus de méthodes et de solvants différents. Des paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel, grandeurs d'activation) peuvent également être extraits de l'analyse de la décroissance de l'absorbance pour différentes températures [7,9].

Le photochromisme pour travailler les incertitudes de mesure

La capacité à estimer et à interpréter les incertitudes expérimentales est une compétence-clé que les étudiants doivent intégrer lorsqu'ils réalisent des manipulations et déterminent des paramètres physico-chimiques [13-16]. Cependant, peu d'expériences chimiques permettent de se confronter à l'analyse statistique (évaluation de type A de l'incertitude de mesure) au cours d'une séance de travaux pratiques de deux ou trois heures. Le photochromisme de type T apparaît ainsi comme une option intéressante car le caractère renversable du retour thermique permet des mesures répétées. Dans le cas du 6-NO₂ BIPS dans l'acétate d'éthyle, la réaction de retour est rapide ($t_{1/2} \approx 22 \text{ s}$ à 25 °C) [8,9], autorisant l'acquisition de plusieurs suivis cinétiques au cours d'une séance de 2 h. En outre, l'utilisation de l'acétate d'éthyle, un solvant à faible impact environnemental [17,18], s'inscrit dans une démarche de pratiques durables.

Une séance complète de deux heures (avec travail préliminaire préparé en amont) a ainsi été testée par 30 binômes d'étudiant-es de CPGE filière PCSI à partir d'une seule solution mère de 100 mL de 6-NO₂ BIPS à $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 mg de composé photochrome utilisés), faisant l'objet d'une publication récente [19]. Chaque binôme a réalisé quatre à cinq acquisitions successives (figure 3A), analysé les données (figure 3B), calculé les moyennes et écarts-types de p et k et comparé leurs valeurs au moyen d'un zêta-score avec celles de la littérature [9]. Au total, au cours de deux séances de TP successives, 124 courbes de décroissance d'absorbance ont été enregistrées sur seize spectrophotomètres. Un débriefing final a permis de comparer et discuter les résultats de chaque binôme et de les confronter à ceux de l'ensemble du groupe. Des analyses statistiques post-séance confirment une réaction de retour thermique du premier ordre ($\bar{p} = 1,05$; $u = 0,19$), résultat cohérent entre les groupes et constituant une référence fiable, une distribution normale de p étant de plus vérifiée. En revanche, la distribution de k s'écarte de la normalité, vraisemblablement en raison d'une température non contrôlée. Enfin, l'absence de photodégradation est établie, y compris après huit à dix mesures successives sur la même cuve.

L'énoncé incluant le travail préliminaire, les instructions fournies en séance et le tableau à remplir ainsi que la fiche technique, la correction des questions, des exemples de

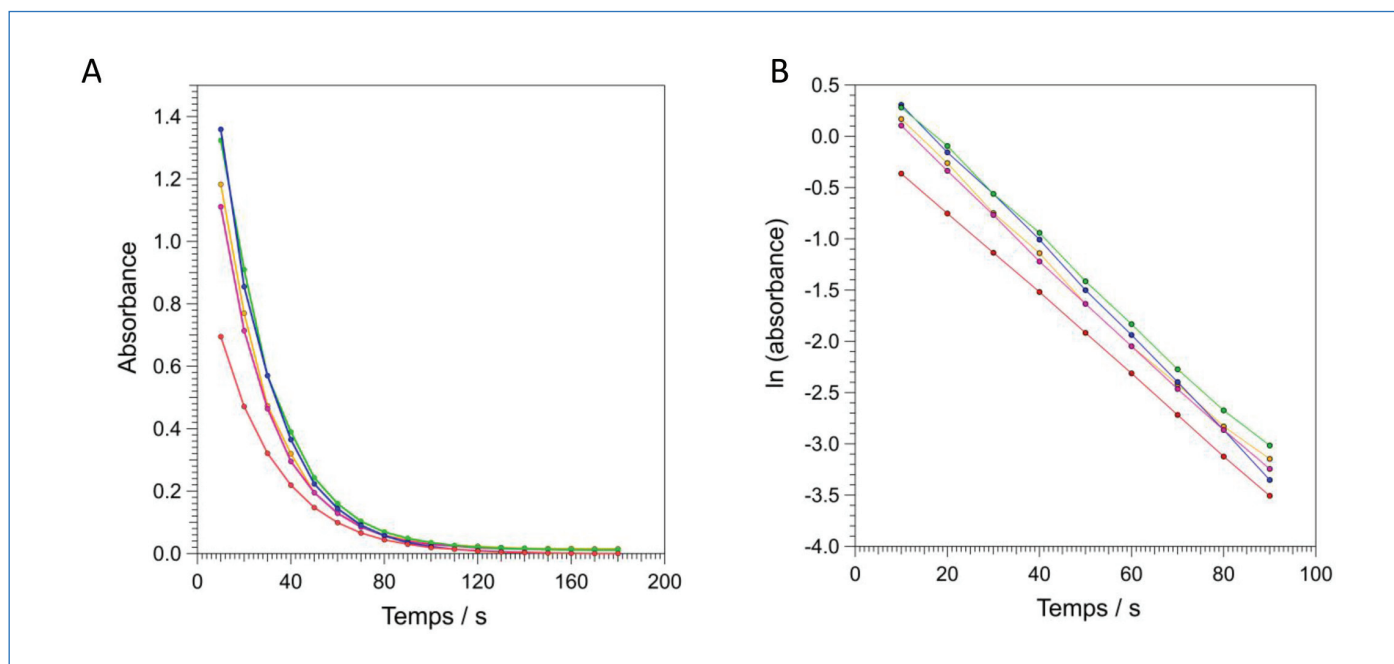


Figure 3 - (A) Exemple de cinq acquisitions cinétiques successives réalisées par un binôme et (B) leur analyse par méthode intégrale (hypothèse ordre 1) sur les 90 premières secondes.

résultats et l'ensemble des données des 30 binômes sont disponibles sur le lien suivant : <https://zenodo.org/records/18734868>.

Ces données peuvent être utilisées pour des analyses statistiques [19] ou peuvent être traitées comme si elles provenaient d'essais inter-laboratoires.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier vivement les étudiantes et étudiants des classes de PCS11 et PCS12 du lycée Stanislas (promotion 2024-2025) pour leur enthousiasme et la qualité de leur travail, Mme Nguyen et Mme Kimfuta Henriette pour leur précieuse aide technique dans la mise en place du matériel, ainsi que l'administration du lycée Stanislas – avec une mention particulière à M. Manaranche – pour son soutien à ce projet scientifique.

[1] S.E. Braslavsky, Glossary of Terms Used in Photochemistry, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.*, **2007**, 79(3), p. 293-465, <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>

[2] M. Irie, Photochromism: Memories and Switches - Introduction, *Chem. Rev.*, **2000**, 100(5), p. 1683-84, <https://doi.org/10.1021/cr980068l>

[3] Introduction: Organic Photochromic Molecules 1, In *Photochromic materials: preparation, properties and applications*, H. Tian, J. Zhang (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2016**.

[4] J. Piard, Le photochromisme : définition et applications, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **2013**, 954.

[5] H. Seifdine Zeytoun, I. Turcas, M. Lordez, Opening the Way to Greener Photochromic and Fluorescence Studies by Using the 6-NO₂-BIPS Photoswitch, *Emergent Scientist*, **2024**, 8, 3, <https://doi.org/10.1051/emsci/2024001>

[6] J. Piard, J. Sowa, Étude cinétique d'un composé photochrome par spectrofluorimétrie, *Bulletin de l'union des physiciens*, **2020**, 114 (N°1024), p. 501-17.

[7] J. Piard, Influence of the Solvent on the Thermal Back Reaction of One Spiropyran, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91(12), p. 2105-11.

[8] J. Piard et al., Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique en terminale scientifique, *Bulletin de l'union des physiciens*, **2018**, N°1003, p. 667-82.

[9] J. Piard et al., Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique et thermodynamique en CPGE, *Bulletin de l'union des physiciens*, **2018**, 112 (N°1002), p. 471-504.

[10] J. Piard, Étude cinétique d'une réaction photochrome, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **2012**, 106 (N°947), p. 971-84.

[11] J. Piard, S. Clède, Étude cinétique d'un composé photochrome par spectroscopie infrarouge, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **2023**, 117 (N°1057), p. 811-29.

[12] R.M. Negri, H.E. Prypsztejn, An Experiment on Photochromism and Kinetics for the Undergraduate Laboratory, *J. Chem. Educ.*, **2001**, 78(5), 645, <https://doi.org/10.1021/ed078p645>

[13] R.J. Olsen, S. Sattar, Measuring the Gas Constant R: Propagation of Uncertainty and Statistics, *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90(6), p. 790-92, <https://doi.org/10.1021/ed3005374>

[14] G. Schmitz, The Uncertainty of pH, *J. Chem. Educ.*, **1994**, 71(2), 117, <https://doi.org/10.1021/ed071p117>

[15] C.J. Guare, Error, Precision, and Uncertainty, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68(8), 649, <https://doi.org/10.1021/ed068p649>

[16] R. Gao, J. Lloyd, Precision and Accuracy: Knowledge Transformation through Conceptual Learning and Inquiry-Based Practices in Introductory and Advanced Chemistry Laboratories, *J. Chem. Educ.*, **2020**, 97(2), p. 368-73, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00563>

[17] C.M. Alder et al., Updating and Further Expanding GSK's Solvent Sustainability Guide, *Green Chem.*, **2016**, 18(13), p. 3879-90, <https://doi.org/10.1039/C6GC00611F>

[18] D. Prat et al., CHEM21 Selection Guide of Classical- and Less Classical-Solvents, *Green Chem.*, **2016**, 18(1), p. 288-96, <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>

[19] J. Piard, S. Clède, A Green and Low-Cost Photochromic Kinetics Experiment for Teaching Experimental Uncertainty at the Undergraduate Level, *J. Chem. Educ.*, **2026**, 103(5), p. 2641-48, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5c00755>

Sylvain CLÈDE^a, docteur en chimie, professeur agrégé en classe préparatoire, académie de Paris, et **Jonathan PIARD^b**, docteur en chimie, professeur agrégé (PrAg), Université.

^aAcadémie de Paris, Lycée Stanislas, 22 rue Notre-Dame-des-Champs 75279 Paris, France (ORCID 0009-0008-3075-650X).

^bUniversité Paris-Saclay, ENS Paris-Saclay, PPSM, CNRS, 4 avenue des sciences, 91190 Gif-sur-Yvette, France (ORCID 0000-0002-6974-3561).

*Courriels : sylvain.clede@ac-paris.fr
jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr