

**Réalisation d'un T.P.
sur les intermédiaires réactionnels
pour les élèves de Mathématiques
Supérieures en collaboration avec
un laboratoire de recherche universitaire**

par R. TUPINON
Lycée Schweitzer, B.P. 1237, 68054 Mulhouse
et

C. CARRE, D.J. LOUGNOT
Laboratoire de Photochimie
École Nationale Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cedex

Le programme de cinétique chimique des classes de Mathématiques Supérieures a pour objet de permettre aux élèves d'acquérir les notions de base sur les mécanismes réactionnels (décomposition en actes élémentaires, approximation de l'état stationnaire, intermédiaires réactionnels...). Le cours doit être illustré par des exemples de réactions par étapes ou de réactions en chaîne [1].

Cet objectif pédagogique est à l'origine d'un travail pratique destiné aux élèves de la classe de Mathématiques Supérieures du Lycée Schweitzer de Mulhouse et mis au point au Laboratoire de Photochimie Générale (École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse). De cette manière, les étudiants concernés entrent en contact direct avec le monde de la recherche et peuvent réellement confronter des résultats expérimentaux qu'ils ont eux-mêmes obtenus, à un modèle théorique.

Le cours de cinétique chimique trouve ainsi un support concret que ne peuvent lui apporter les exercices habituellement proposés aux étudiants et dans lesquels la partie expérimentale s'appuie sur des données numériques qui leur semblent plus ou moins «parachutées».

**1. POURQUOI UNE COLLABORATION ENTRE UN LABORATOIRE
DE RECHERCHE UNIVERSITAIRE ET UNE CLASSE
DE MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES ?**

Pour les élèves des classes de Math Sup, le cours de cinétique chimique reste trop souvent abstrait en dépit du fait qu'il est explicite-

ment demandé aux enseignants d'illustrer ces notions par des exemples concrets tirés du programme de chimie organique [2].

Un mécanisme réactionnel est le plus souvent 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 élémentaire 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 de préparations à l'agrégation [3].

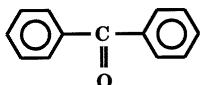
D'autre part, la description d'un mécanisme fait intervenir des intermédiaires réactionnels. Ceux-ci apparaissent souvent comme des objets artificiels et parfois «suspects» dont la réalité est un peu mystérieuse dans l'esprit des élèves [4].

Les enseignants n'ont pratiquement pas de moyens 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 disposent du 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 quatre ans une telle expérience fonctionne à Mulhouse.

La laboratoire universitaire dispose d'un équipement de spectroscopie cinétique rapide par laser et propose aux élèves pendant deux heures d'effectuer à l'appui du cours de cinétique, une expérience qui fait intervenir une ou plusieurs étapes observables en temps réel. Les étudiants travaillent sur une réaction chimique complexe et prennent conscience que les intermédiaires réactionnels sont des objets dont l'existence bien qu'éphémère, est incontestable. Ils en mesurent la durée de vie et déterminent la constante de vitesse et l'ordre d'un processus élémentaire se produisant dans une échelle de temps de l'ordre d'une microseconde.

2. PRINCIPE DE L'EXPÉRIENCE

L'expérience décrite ici a pour but d'étudier les intermédiaires en jeu dans la photoréduction de la benzophénone (BP) par le méthanol (RH) et de déterminer la vitesse de cette réaction dans le trichloro-1, 1, 2 trifluoroéthane (fréon 112), solvant interne et dont la manipulation ne présente aucun danger [5,6].

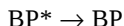


Benzophénone

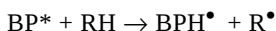
2.1. Schéma réactionnel considéré

$BP \rightarrow BP^*$	Excitation photochimique
$BP^* \rightarrow BP$	Relaxation de l'état excité
$BP^* + RH \rightarrow BPH^\bullet + R^\bullet$	Photoréduction
$BPH^\bullet + BPH^\bullet \rightarrow (BPH)_2$	Divers processus de désactivation
$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R_2$	des espèces radicalaires intermédiaires
$BPH^\bullet + R^\bullet \rightarrow BPHR$	

Le but de la manipulation est l'étude des réactions :



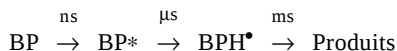
et



et de déterminer leurs constantes de vitesse (respectivement k_0 et k_H).

La technique utilisée est celle de la spectrophotométrie cinétique par laser. Elle permet l'étude de la relaxation d'espèces transitoires, produites par une source lumineuse impulsionnelle en un temps très court devant leur propre temps de relaxation.

Dans le système qui nous intéresse, la durée de vie de BP^* est beaucoup plus longue (plusieurs microsecondes) que l'impulsion laser (quelques nanosecondes). On peut donc faire apparaître dans l'évolution temporelle de ce système trois échelles de temps très différentes :

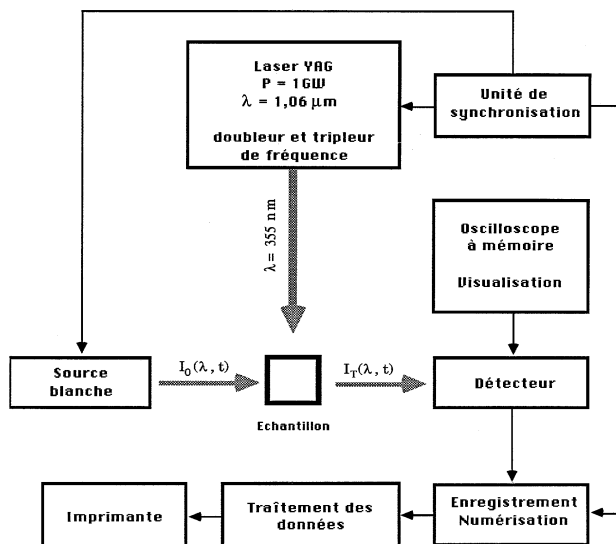


Ceci nous permet de faire l'hypothèse que les espèces BP* sont produites d'une manière quasi-synchrone puisqu'elles sont créées dans un temps très court devant celui de leur évolution. D'un point de vue cinétique, l'étude de la solution peut ainsi se ramener à l'étude d'une seule molécule de BP*.

En pratique, on suivra l'évolution temporelle de la concentration en BP* par l'intermédiaire d'une mesure colorimétrique résolue dans le temps dont nous allons exposer le principe.

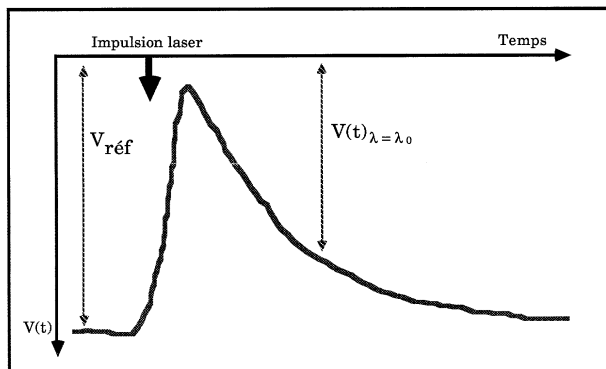
2.2. Le montage expérimental [7, 8]

Le dispositif expérimental peut être schématisé de la manière suivante :



Les étapes importantes de l'expérience sont les suivantes :

- l'impulsion laser crée les espèces excitées BP*,
- un faisceau de lumière blanche, continu, traverse l'échantillon dans lequel une fraction des espèces BP ont été excitées en BP*,
- le faisceau transmis est ensuite envoyé sur un monochromateur, calé à une longueur d'onde λ_0 , puis recueilli par un photomultiplicateur qui transforme le signal lumineux en signal électrique. Le signal vu sur l'oscilloscope a l'allure suivante :



En supposant que la réponse du système de détection soit linéaire, la tension enregistrée $V(t)$ est proportionnelle à l'intensité transmise. On a donc accès à la transmission optique $T(t)$ de l'échantillon et à la densité optique par la relation : $DO(t) = \log \frac{1}{T(t)}$.

La densité optique est reliée à la concentration par la loi de Lambert-Beer :

$$DO = \alpha l C \quad C : \text{concentration de l'espèce absorbant}$$

α : coefficient d'absorption

l : chemin optique

On aura ainsi accès à la valeur instantanée de la concentration $C(t)$ de l'espèce dont on étudie l'absorption transitoire.

2.3. Organisation du travail des étudiants

Le but du TP et les bases théoriques de l'expérience sont exposés à l'ensemble de la classe au cours d'une séance d'introduction d'une heure.

A cette occasion les élèves visitent les laboratoires de recherche et l'installation qu'ils utiliseront.

Ils reçoivent un document résumant les informations reçues à l'occasion de cette visite.

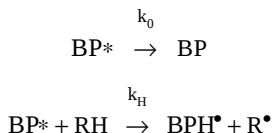
Ils effectuent ensuite les expériences décrites par groupe de 4 au cours d'une séance de travail de 2 heures. Ils préparent les solutions,

manipulent le dispositif de spectroscopie et, après avoir trouvé la mise en équation du problème, assurent le traitement des résultats.

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

3.1. Mise en équation

On étudie les deux réactions élémentaires :



A l'issue de l'étape de création par l'impulsion laser, l'évolution temporelle des concentrations des espèces BP^* et $\text{BPH}^\bullet$ peut être décrite par le système différentiel suivant :

$$\frac{d[\text{BP}^*]}{dt} = -k_0 [\text{BP}^*] - k_H [\text{BP}^*] [\text{RH}]$$

$$\frac{d[\text{BPH}^\bullet]}{dt} = k_H [\text{BP}^*] [\text{RH}]$$

(on néglige la relaxation de $\text{BPH}^\bullet$ qui intervient dans une échelle de temps beaucoup plus longue).

Comme les concentrations d'alcool RH sont à tout instant très largement supérieures à celles de BP^* , on peut considérer que $[\text{RH}]$ est constant au cours de la relaxation de BP^* . On pose alors :

$$k = k_H [\text{RH}]_0$$

On obtient après intégration du système différentiel et en tenant compte des conditions physiques aux limites :

$$[\text{BP}^*] = [\text{BP}^*]_0 e^{-(k_0 + k)t}$$

$$[\text{BPH}^\bullet] = [\text{BPH}^\bullet]_\infty - \frac{k}{k_0 + k} [\text{BP}^*]_0 e^{-(k_0 + k)t}$$

($[\text{BP}^*]_0$ et $[\text{BPH}^\bullet]_\infty$ sont respectivement les concentrations maximales de benzophénone excitée et de radical cétyle).

A partir de ce résultat, il est possible de déduire la valeur instantanée de la densité optique totale $(DO)_{\text{tot}}$ de l'échantillon à la longueur d'onde λ_0 que l'on peut choisir telle que seuls BP^* et BPH^* absorbent :

$$DO_{\text{tot}} = \alpha^* l [BP^*] + \alpha^\bullet l [BP^\bullet]$$

$(\alpha^*, \alpha^\bullet : \text{coefficients d'absorption respectifs de } BP^* \text{ et } BP^\bullet \text{ à } \lambda_0)$

$$DO_{\text{tot}} = \left[k_0 / (k_0 - k) \right] DO_0 e^{-(k_0 + k)t} + DO_\infty$$

$(DO_0 \text{ et } DO_\infty \text{ sont les densités optiques de la solution lorsque } t \text{ est nul et infini}).$

Le passage au logarithme permet de faire apparaître une dépendance linéaire de $y = \text{Ln} (DO_{\text{tot}} - DO_\infty)$ en fonction du temps, de pente $-(k_0 + k)$:

$$y = \text{Ln} (DO_{\text{tot}} - DO_\infty)$$

$$y = \text{Ln} \{ [k_0 / (k_0 - k)] DO_0 \} - (k_0 + k)t$$

soit $y = A - Bt$ avec $B = k_0 + k_H [RH]_0$

3.2. Exploitation des résultats

Un programme informatique sophistiqué traite les données selon une procédure de régression linéaire. Au cours de cette phase de l'expérience, l'opérateur est amené à définir la «fenêtre» temporelle sur laquelle portera la régression. De plus, il fixe la valeur expérimentale de DO_∞ de manière à ce que la courbe reconstruite à partir des paramètres cinétiques issus du traitement mathématique, coïncide avec la courbe expérimentale. La détermination des grandeurs k_0 et k_H implique la conduite d'une série d'expériences en présence de concentrations croissantes d'alcool. Il trace ensuite la droite $B = f([RH]_0)$. La mesure de la pente permet d'accéder à la valeur de k_H , l'ordonnée à l'origine correspondant alors à k_0 .

1^{ère} expérience :

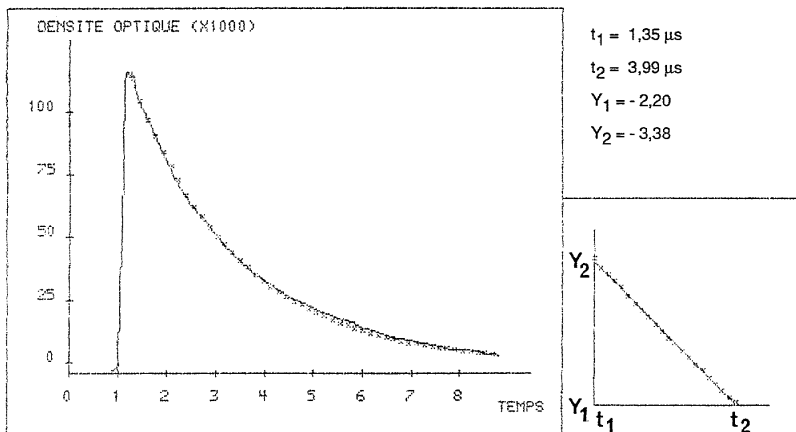
La concentration en alcool est nulle. On observe exclusivement la désactivation spontanée de BP^* :

$$DO_{BP^*} = (DO_{BP^*})_0 e^{-k_0 t}$$

Ce modèle est conforme à la réalité puisque la cinétique de relaxation est du premier ordre et $DO_\infty = 0$.

La valeur de la constante de vitesse déduite de l'ajustement linéaire est $k_0 = 4,53 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à une durée de vie de $2,21 \mu\text{s}$.

TITRE	: BP/FREON	ORDRE	: premier
DATE	: 26/0689	DUREE DE VIE	: 2,21ms
LONGUEUR D'ONDE	: 525 nm	CONSTANTE DE TEMPS	: $4,53 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
BASE DE TEMPS	: 1ms	DENSITE OPTIQUE MAX	: 0,1183
		DENSITE OPTIQUE MIN	: 0,0000
		COEF. DE CORRELATION	: 0,9983
		ECART-TYPE	: 0,3620

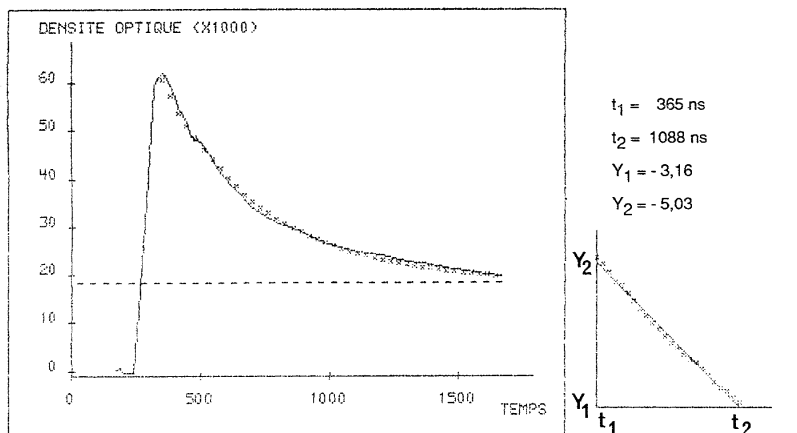


2^{ème} expérience :

On opère ensuite avec six concentrations différentes d'alcool. Pour chacune d'elles, on choisit la valeur de DO_∞ de manière à obtenir le meilleur ajustement linéaire (coefficient de corrélation le plus élevé).

A titre d'exemple, la courbe suivante se rapporte à un système contenant $4,94 \text{ mol/l}$ d'alcool. La durée de vie de BP^* est alors de 384 ns .

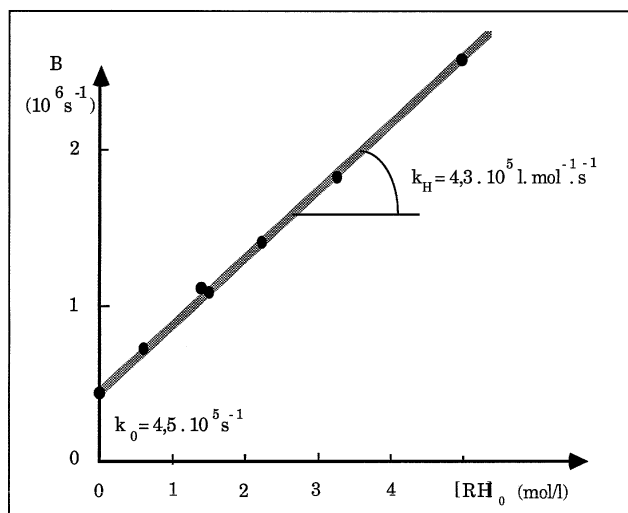
TITRE	: BP/FREON	ORDRE	: premier
	: +494 M MeOH		
DATE	: 26/06/89	DUREE DE VIE	: 384ns
LONGUEUR D'ONDE	: 525 nm	CONSTANTE DE TEMPS	: $2,60 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
BASE DE TEMPS	: 200ns	DENSITE OPTIQUE MAX	: 0,0621
		DENSITE OPTIQUE MIN	: 0,0183
		COEF. DE CORRELATION	: 0,9943
		ECART-TYPE	: 0,5680



3.3. Calcul des constantes de vitesse

Les différents résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

$[RH]_0 \text{ (mol/l)}$	0	0,60	1,45	1,48	2,24	3,22	4,94
$B \times 10^{-6} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,45	0,73	1,11	1,05	1,40	1,79	2,60



Le traitement de ces résultats selon le modèle cinétique développé au § 3.1. et 3.2. conduit à :

$$k_0 = 4,5.10^5 \text{ s}^{-1}$$
$$k_H = 4,3.10^5 \text{ l. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La valeur élevée du coefficient de corrélation de la régression linéaire (0,9990) est un test de la précision des manipulations.

4. CONCLUSION

Cette collaboration est tout à fait positive sur le plan pédagogique et pratique tant en ce qui concerne les enseignants que les élèves. Elle donne à ces derniers l'occasion de mettre en pratique les connaissances théoriques du cours de cinétique.

Cette manipulation qui s'inscrit dans le cadre des travaux pratiques habituels et qui ne leur demande pas d'acquérir des notions ne figurant pas au programme, n'apporte aucune surcharge de travail.

Puisque les étudiants sont amenés à rencontrer des chercheurs et des enseignants de l'École d'Ingénieurs, ils peuvent mieux apprécier ce que sont les métiers de la recherche et ainsi envisager leur avenir au delà des années de préparation aux 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.

Simultanément, une seconde manipulation consacrée à l'étude d'une réaction de polymérisation photoamorcée par une source laser fonctionne maintenant et rencontre le même succès auprès des élèves [9].

Il serait intéressant que d'autres classes préparatoires cherchent à développer de telles collaborations en fonction des rapports de proximité qui existent entre lycées et universités ou écoles d'ingénieurs. Par delà les difficultés pratiques qui pourront surgir dans la mise en œuvre de ce type de projet, l'enthousiasme des élèves à «pénétrer» un laboratoire de recherche universitaire apparaîtra comme un encouragement indéniable.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.O. n° 33, 1979 (24.09.87).
- [2] C. KAPPENSTEIN, B.U.P. n° 644, 851 (1982).
- [3] A. PERCHE et J.P. SAWERYSYN, B.U.P. n° 644, 895 (1982).
- [4] R. GABORIAUD et D. LENORMANT, B.U.P. n° 635, 1247 (1981).
- [5] N.J. TURRO, *Moderne Molecular Photochemistry*, The Benjamin Cummings Publ, Co. Inc (1978).
- [6] J.C. SCAIANO, J. PHOTOCHEM, 2, 81 (1973).
- [7] G. PORTER et M. TOPP, Nature (London), 220, 1228 (1968).
- [8] J.P. FOUASSIER, D.J. LOUGNOT, A. PAYERNE et F. WIEDER, Chem. Phys. Lett., 135, 30 (1987).
- [9] C. CARRE, R. TUPINON et D.J. LOUGNOT, 2, 145 (1991).