

L'oxygène singulet ou le rouge émis

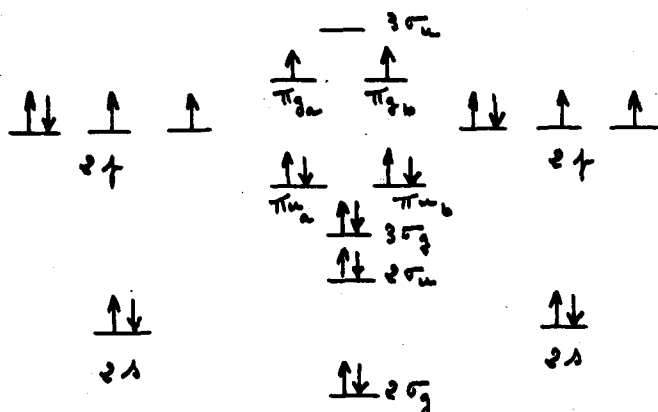
par G. LÉVY,

Service C.A.P.E.S. - Agrégation
Université Paul-Sabatier, Toulouse.

Dans le rapport 1976 consacré à l'agrégation de chimie, le Jury signale la présence de quelques belles expériences de chimie, « la palme revenant sans conteste à la chimiluminescence observée lors de l'action du chlore sur une solution d'eau oxygénée ». Dans cette expérience très spectaculaire, une réaction d'oxydo-réduction est utilisée pour produire de l'oxygène moléculaire dans un état excité.

1) PRINCIPE.

La théorie des orbitales moléculaires [1], en accord avec la spectroscopie photoélectronique [2] conduit, pour la molécule O_2 , au diagramme d'orbitales moléculaires suivant :



Orbitales atomiques de O Orbitales moléculaires de O_2 Orbitales atomiques de O

Ce diagramme rend parfaitement compte des deux propriétés essentielles de la molécule O_2 : paramagnétisme dû aux électrons non appariés, multiplicité de liaison égale à $n = 2$ (8 électrons dans des orbitales liantes, 4 dans des orbitales antiliantes,

$n = \frac{8-4}{2} = 2$). Rappelons que les schémas classiques de liai-

son $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} = \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ sont conduisent à ignorer systématiquement une des deux propriétés précédentes [3].

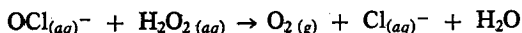
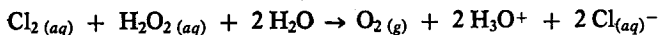
On voit que l'état fondamental de la molécule O_2 est un état triplet noté $^3\Sigma_g^-$. Le symbole Σ utilisé pour désigner cet état moléculaire diatomique est analogue au symbole S désignant, pour un atome, un terme électronique caractérisé par un nombre quantique $L = 0$; (ici on a $\Lambda = 0$); le chiffre 3 indique la multiplicité de spin ($S = 1$, $2S + 1 = 3$); le signe $-$ signifie que la fonction d'onde change de signe si on considère une réflexion par rapport à un plan passant par les deux noyaux; la lettre g indique que la fonction d'onde électronique est paire par rapport au centre d'inversion de la molécule ($g = \text{gerade} = \text{pair}$ en allemand; $u = \text{ungerade} = \text{impair}$). Outre l'état fondamental, il existe deux états excités intéressants de la molécule O_2 : un état singulet $^1\Sigma_g^+$ et un état singulet $^1\Delta_g$ (Δ ayant la même signification que celle de D pour un atome). L'état fondamental et les états excités correspondent aux occupations suivantes des orbitales :

ÉTAT	$\pi_g a$	$\pi_g b$	ÉNERGIE
$1 \Sigma_g^+$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	157,0 kJ
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	—	94,3 kJ
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow$	$\uparrow$	0

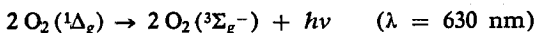
Il existe trois procédés pour obtenir de l'oxygène singulet :

- 1) par décharge électrique,
- 2) par irradiation photochimique en présence d'un sensibilisateur,
- 3) par des réactions chimiques appropriées.

Les réactions suivantes :



correspondent à la formation d'oxygène singulet dans l'état $^1\Delta_g$. Elles s'accompagnent d'une chimiluminescence rouge qui correspond au retour simultané de 2 molécules O_2 de l'état excité $^1\Delta_g$ à l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ [4] :



L'émission de lumière rouge provient donc de l'oxygène gazeux excité qui se trouve piégé sous forme de bulles qui prennent naissance dans le milieu réactionnel.

Outre son côté spectaculaire, cette expérience est très instructive sur le plan de la spectroscopie pure. L'application des règles de sélection relatives au spin et à la symétrie [5] conduisent à la conclusion que la transition entre l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ et l'état excité $^1\Delta_g$ est interdite pour 3 raisons. D'une part, en ce qui concerne le spin, les transitions ne sont permises qu'entre états de même multiplicité ($\Delta S = 0$). D'autre part, en ce qui concerne la symétrie, la règle de sélection impose $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ alors qu'ici on a $\Delta \Lambda = 2$; en outre, pour les molécules possédant un centre d'inversion, les transitions ne sont permises qu'entre états de parité différente : $g \nleftrightarrow g$, $u \nleftrightarrow u$, $g \leftrightarrow u$ (règle de LAPORTE). Toutefois, il faut prendre garde à la relativité du vocabulaire chimique qui permet qu'une transition interdite puisse néanmoins se produire avec, cependant, une faible probabilité de transition qui se traduit par une durée de vie radiative très longue : 12 secondes pour la transition $^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow ^3\Sigma_g^-$ et 45 minutes pour la transition $^1\Delta_g \leftrightarrow ^3\Sigma_g^-$. Bien entendu, ces durées de vie ne correspondent pas à ce que l'on observe dans la réalité car des perturbations de toutes sortes se produisent toujours.

Si l'on s'en tient à l'énergie de 94,3 kJ qui correspond à l'état $^1\Delta_g$, on voit que la longueur d'onde associée à une transition $^1\Delta_g \leftrightarrow ^3\Sigma_g^-$ est égale à :

$$E = Nh\nu = Nh \frac{c}{\lambda}$$

soit :

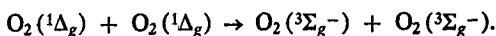
$$\lambda = \frac{Nhc}{E}$$

avec les unités du système SI :

$$\lambda = \frac{6,0225 \cdot 10^{23} \times 6,62559 \cdot 10^{-34} \times 2,99792 \cdot 10^8}{9,43 \cdot 10^4}$$

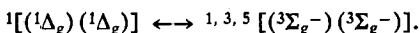
$$\lambda = 1\,268 \text{ nm.}$$

Cette transition a du reste été observée dans le spectre IR de l'oxygène atmosphérique [6]. Pour expliquer la chimiluminescence rouge des réactions précédentes, KHAN et KASHA [7] ont montré qu'elle était due à des composantes vibrationnelles de transitions bimoléculaires du type :

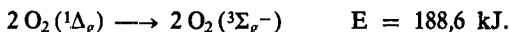
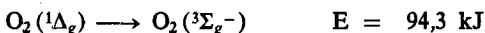


De ce fait, la transition interdite de spin $^1\Delta_g \leftrightarrow ^3\Sigma_g^-$ devient permise si on envisage le mécanisme précédent, car dans la double molécule $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-) \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$, le couplage de spin produit une

composante singulet à côté de deux autres composantes triplet et quintuplet :

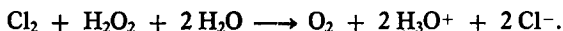


Remarquons que, pour un processus à 3 composantes (2 molécules O_2 et 1 photon), l'absorption nécessite l'utilisation de hautes pressions tandis que l'émission qui ne fait intervenir que 2 molécules O_2 peut avoir lieu à la pression atmosphérique ou sous faible pression. On remarquera aussi que la transition a lieu pour $\lambda = 630$ nm, soit sensiblement la moitié de la longueur d'onde nécessaire pour un processus à molécules simples ($\lambda = 1\,268$ nm), ce qui est logique puisque l'on a :



2) REALISATION PRATIQUE.

Des deux réactions envisagées, seule, celle avec le chlore est spectaculaire :



Le matériel nécessaire comprend :

- un bécher de 250 ml et un bécher de 100 ml,
- une seringue complète et étanche !
- une salle obscure ou un dispositif permettant l'observation de la chimiluminescence (une boîte de carton recouverte de papier noir, ouverte sur une face et présentant à la partie supérieure un petit orifice pour le passage de l'aiguille de la seringue convient parfaitement). Précisons que l'expérience doit être réalisée de préférence sous hotte.

Les produits nécessaires sont :

- une bouteille de chlore liquéfié (à défaut, on pourra préparer du chlore par les procédés classiques habituels),
- de l'eau oxygénée à 10 volumes,
- du tétrachlorure de carbone,
- une solution de soude à 5 %.

On verse dans le bécher de 250 ml un volume approximativement égal à 100 ml de H_2O_2 et 50 ml de NaOH à 5 %. Par ailleurs, on prépare au dernier moment, dans le bécher de 100 ml une solution saturée de Cl_2 dans CCl_4 (barbotage lent). Le tétrachlorure de carbone, non polaire, est un meilleur solvant que l'eau (solvant polaire) pour un composé covalent comme le chlore. Cette solution de Cl_2 dans CCl_4 est prélevée à la seringue (5 à

10 ml) et injectée rapidement dans la solution alcaline de H_2O_2 , l'injection devant se faire dans le noir le plus absolu si on veut voir quelque chose, c'est-à-dire une multitude de gouttelettes rouges luminescentes du plus bel effet. Signalons que la réaction est réalisable avec Br_2 dans CCl_4 mais qu'elle est beaucoup moins spectaculaire. A cet égard, on consultera avec intérêt la référence [4] qui est à l'origine de cette mise au point.

Il est curieux de constater qu'une expérience si facile à réaliser et connue depuis 1927 ait mis si longtemps à pénétrer dans nos laboratoires. Il est vrai que les êtres excités ne sont guère tolérés dans nos établissements même s'il s'agit d'électrons...!

L'auteur remercie son collègue F. CRASNIER de lui avoir évité d'écrire d'autres erreurs que celles encore contenues dans cette note relative à une expérience peu aisée à justifier. Il remercie aussi J.-F. LABARRE d'avoir trouvé un titre qui oblige le lecteur à s'arrêter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.-B. GRAY. — *Les électrons et la liaison chimique*. Ediscience, 1969.
- [2] Ph. FLEURY. — B.U.P. n° 553, mars 1973, p. 647.
- [3] M. BERNARD. — *Chimie minérale*. I.U.T., t. 1, p. 67. A. Colin.
- [4] B.-Z. SHAKHASHIRI et L.-G. WILLIAMS. — *Journal of Chemical Education*, 53, juin 1976, p. 358.
- [5] C.-N. BANWELL. — *Molecular Spectroscopy*. Mc Graw Hill, 1972.
- [6] G. HERZBERG. — *Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Co, 1950.
- [7] A.-U. KHAN et M. KASHA. — *Journal of Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3293.