

**Semestre** : 6

**Unité d'enseignement** : UED6

**Matière** : Photochimie

**Crédits** : 3

**Coefficient** : 1

### **Contenu de la matière**

**Chapitre 1** : Principes fondamentaux

Introduction - Absorption et réflexion de la lumière - Radiation et orbitales moléculaires - Photonique des solides.

**Chapitre 2** : Processus photophysiques moléculaires

Voies de désactivation des états excités - Cinétique des processus radiatifs et non-radiatifs - Excimères et exciplexes - Transfert d'énergie intermoléculaire - Photo-sensibilisation.

**Chapitre 3** : Réactions photochimiques

Photo-dissociation - Processus multiphotoniques - Transfert d'électron photoinduit - Réactions péricycliques concertées.

**Chapitre 4** : Réactions organiques synthétiques

Réactions des éthènes et composés aromatiques - Photochimie du chromophore carbonyle - Réactions de photo-oxygénation (oxygène singulet, anion superoxyde).

**Chapitre 5** : Photochimie des polymères et des pigments

Photo-polymérisation et photoréticulation - Photo-dégradation et stabilisation des polymères et des pigments.

**Chapitre 6** : Processus photochimiques naturels

Réactions atmosphériques induites par la lumière - Photosynthèse - Mécanismes de la vision.

**Mode d'évaluation** : Examen 100%

---

# **PHOTOCHIMIE**

---

---

## **CHAPITRE 1**

### **PRINCIPES FONDAMENTAUX**

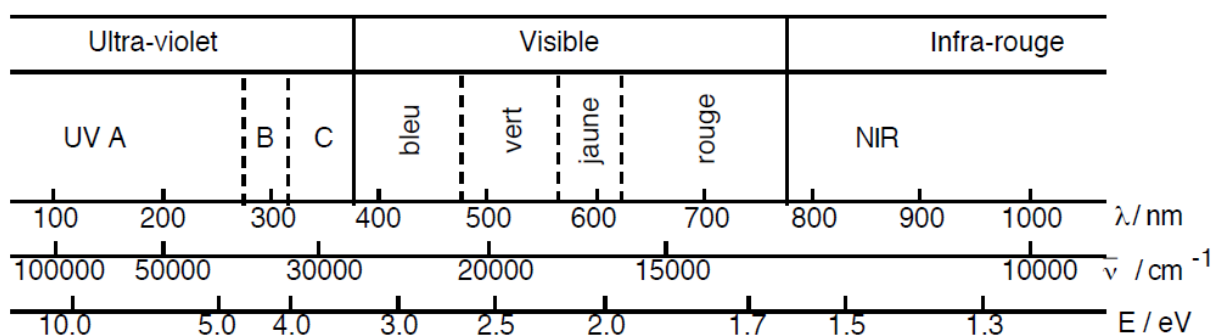
---

## 1. Introduction

Cette discipline est effectivement consacrée à l'étude des changements chimiques découlant de l'absorption de lumière par la matière, un certain nombre de processus physiques qui n'impliquent pas de changement chimique global appartiennent de fait au domaine du photochimiste.

Par exemple, des processus tels que la fluorescence (dans lequel de la lumière est réémise par une espèce ayant absorbé une radiation) ou la chemiluminescence (où de la lumière est émise comme "produit" d'une réaction chimique) sont à considérer comme étant de nature photochimique.

Le terme « *lumière* », utilisé dans les définitions précédentes, mérite lui-même d'être précisé. Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, où une excitation électronique, au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires est le plus souvent considérée, appartiennent à un domaine de longueurs d'onde bien plus large que le seul spectre visible. La limite supérieure de ce domaine se situe quelque part dans l'infrarouge proche ( $\lambda \approx 2\mu$ ); ce dernier s'étendant jusque dans l'ultraviolet lointain et n'étant limité conventionnellement qu'à partir de longueurs d'onde auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayons X).



Les réactions qui se déroulent sous l'action de la lumière sont appelées réactions photochimiques. Plus précisément, on peut appeler "photochimiques" toutes les réactions dans lesquelles l'énergie nécessaire à leur déclenchement ou à leur déroulement parvient au système réactif sous forme d'oscillations électromagnétiques des domaines visible, UV et plus rarement IR. Ces réactions peuvent s'effectuer entre des gaz, des liquides ou des solides et aux interfaces.

## 2. Lois d'absorption de la lumière

L'approche quantitative de la photochimie a été initiée par Grotthus et Draper au début du XIX<sup>e</sup> siècle. On s'est rendu compte que toute la lumière incidente n'était pas efficace pour provoquer un changement chimique et la première loi de la photochimie, maintenant connue sous le nom de loi de Grotthus-Draper, était formulée :

*Seule la lumière absorbée par un système peut provoquer un changement chimique.*

Si un flux d'intensité  $I_0$  pénètre un milieu homogène, il sera partiellement réfléchi à l'interface ( $I_r$ ) et absorbé par le milieu ( $I_a$ ). L'intensité du flux lumineux émergeant du milieu traversé sera en conséquence donnée par :

$$I_t = I_0 - I_a - I_r \quad (1)$$

Le taux d'absorption est donné par la loi Beer-Lambert. La loi de Lambert stipule que la fraction de rayonnement incident absorbée par un support transparent est indépendante de l'intensité du rayonnement incident et que chaque couche successive du milieu absorbe une fraction égale du rayonnement incident. La loi de Beer stipule que la quantité de rayonnement absorbée est proportionnelle au nombre de molécules absorbant le rayonnement, c'est-à-dire la concentration  $C$  de l'espèce absorbante. Les deux sont combinés et exprimés sous la forme :

$$-\frac{dI}{I} = \alpha_v C dl \quad (2)$$

Où  $\alpha_v$  est la constante de proportionnalité. La quantité  $Cdl$  mesure la quantité de soluté par unité de surface de la couche,  $dl$  étant l'épaisseur de la couche. Comme :

$$C = \frac{\text{mole}}{\text{volume}} = \frac{\text{mole}}{\text{area} \times \text{thickness}} \quad (3)$$

Par conséquent :

$$Cdl = \frac{\text{mole}}{\text{area}} \quad (4)$$

En intégrant l'équation (2) dans les conditions aux limites, on obtient:

(i)  $I = I_0$ , quand  $l = 0$ , et (ii)  $I = I$ , quand  $l = l$ , on a :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v Cl \quad (5)$$

La description phénoménologique de l'absorption de la lumière est donnée par une évaluation quantitative de l'atténuation de l'intensité  $I$  dans la direction  $x$  d'un faisceau lumineux parallèle, perpendiculairement incident à la surface plane d'un milieu transparent. Loi de Lambert-Bouguer :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (6)$$

$$\ln \frac{I(x)}{I_0} = \ln \frac{I_t}{I_0} = \ln T = -\alpha x \quad (7)$$

La *constante d'absorption*  $\alpha$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] est un paramètre dépendant de la longueur d'onde et est défini pour un solide isotrope. Elle est reliée au *coefficient d'absorption*  $\kappa$  [-] par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \quad (8)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de la radiation dans le vide. Le coefficient  $\kappa$  [-] représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du milieu, une grandeur caractéristique directement liée à sa polarisabilité électrique et nécessaire au calcul de ses propriétés optiques.

$$n = n - i\kappa \quad (9)$$

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (10)$$

où  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  sont respectivement la constante diélectrique et la permittivité du vide.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de *Lambert-Beer*, qui découle de l'introduction de la concentration molaire  $c_M$  et d'un logarithme décimal dans l'équation (2) :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\log T = \epsilon_\lambda \cdot c_M \cdot l = A \text{ (absorbance)} \quad (11)$$

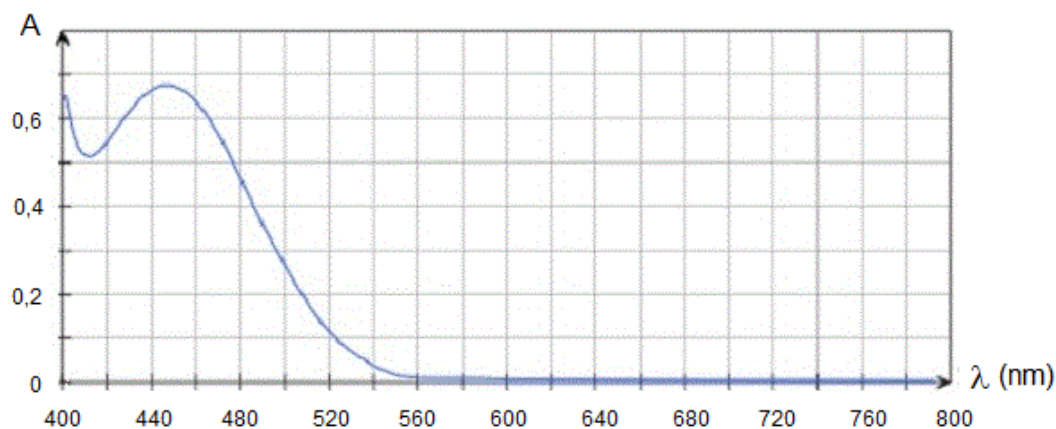
Cette loi n'est strictement valable que pour des solutions diluées. L'*absorbance*  $A$  (ou "*densité optique*") est la quantité mesurée commune à toutes les techniques photométriques. Elle dépend de la longueur du chemin optique  $l$  [cm] dans la solution, de la longueur d'onde et du coefficient de proportionnalité  $\epsilon_\lambda$ .

La fonction  $A = f(\lambda)$  n'est autre que le spectre d'absorption. Le coefficient d'extinction (ou d'absorption) molaire décadique  $\epsilon$  [.....] est une constante indépendante de la concentration à une longueur d'onde déterminée et est directement relié à la section efficace  $\sigma$  d'absorption de la lumière par les molécules en solution et au nombre d'Avogadro  $N_A$  :

$$\epsilon = \frac{1}{\ln(10)} N_A \sigma \quad (12)$$

**Exercice**

Un spectrophotomètre a permis de tracer le spectre d'absorption d'une solution orangée de dichromate de potassium de concentration  $C_0 = 6,0 \times 10^{-4}$  mol/L. (figure ci-dessous)



- 1- On réalise ensuite un tableau d'étalonnage en mesurant l'absorbance  $A$  pour différentes concentrations en ions dichromates  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

On utilise avec le spectrophotomètre la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm (longueur d'onde dans le vide ou l'air).

C (mol/l)	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
A	0,22	0,46	0,89	1,33	1,82

Pourquoi utilise-t-on la longueur d'onde  $\lambda = 450$  nm ?

- 2- Tracer la courbe  $A = f(C)$ .
- 3- La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- 4- On possède une solution de dichromate de potassium orangée de concentration  $C_1$  inconnue. On la dilue 10 fois. On mesure l'absorbance de la solution diluée. On trouve  $A_2 = 1,60$ . Calculer la concentration  $C_2$  de la solution diluée puis la concentration  $C_1$  de la solution initiale.