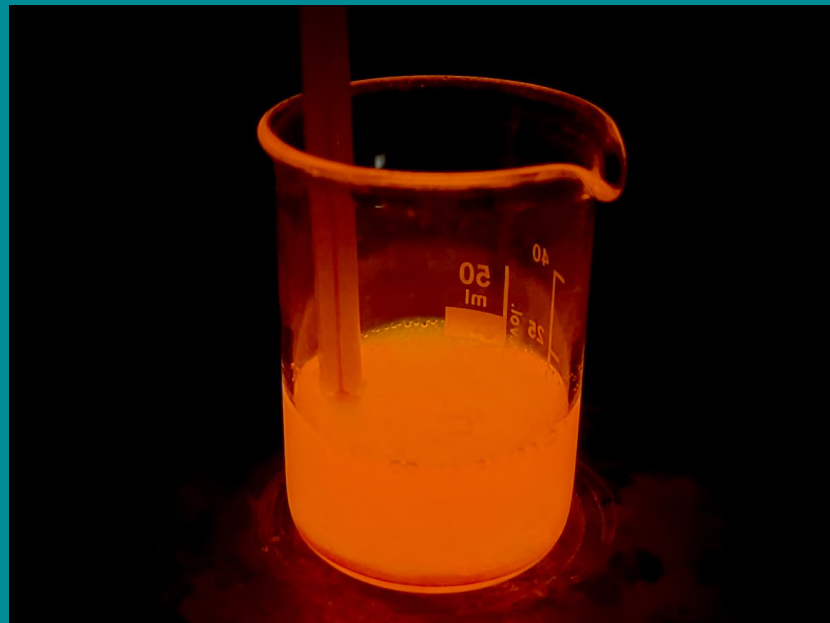


Bâtons lumineux et Chimiluminescence des diesters oxalates



Luminescence : Définition et principe

Principe : Désexcitation quantique

Chimiluminescence directe
(ex : luminol)

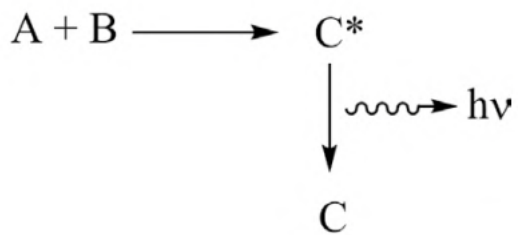


Figure 1 : Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2015, 109 (978), pp.1325-1350.

Chimiluminescence indirecte
(ex : TCPO/DVO)

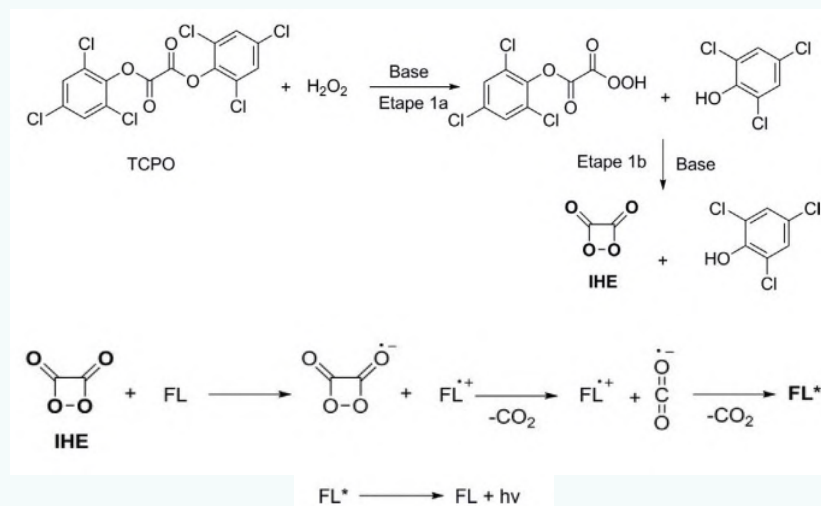


Figure 2 : Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2015, 109 (978), pp.1325-1350.

Luminescence : Lien au thème

De nombreuses applications : spéléologie, exercices militaires, secours



Figure 3 : utilisation des bâtons lumineux pour la pêche, Cyalume Technologies



Figure 4 : exemple de bâton trouvable dans le commerce, Cyalume

Applications possibles dans le sport : trails, bivouac, plongée...

Comment optimiser une réaction de chimiluminescence mettant en jeu des diesters oxalates pour une utilisation lors de pratiques sportives nocturnes de longues durées ?

Recherche de facteurs influençant la réaction de chimiluminescence

Mes objectifs

Synthèse d'un diester : le DVO

Étude de l'influence de la température

Proposition d'un modèle cinétique pour le DVO

Mon binôme

Synthèse d'un autre diester

Étude de l'influence de la concentration en H_2O_2

Proposition d'un modèle cinétique pour le TCPO

Commun

Analyse de la luminescence par traitement d'image sur Python

Sommaire

I.

Expérience : Synthèse et caractérisation du diester

II.

Etude et Analyse : Influence de la température

III.

Approche cinétique : Modèle cinétique

Synthèse du diester oxalique : Le DVO, *Chem. Ed X, Ian Smeli, 2019*

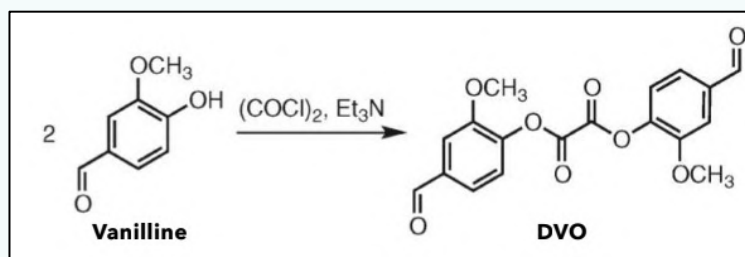


Figure 5

Composé	Rôle	Quantité initiale
Vanilline	Réactif (limitant)	48 mmol (1,3 éq)
Et_3N	Réactif	54 mmol (1,5 éq)
$(\text{COCl})_2$	Réactif	36 mmol (1 éq)
Toluène	Solvant	90 mL

Réaction pendant 24H

Synthèse du DVO : Vanilline, Toluène, Et_3N , $(\text{COCl})_2$ pendant 24h - protocole complet en annexe 1, *Chem. Ed X, Ian Smeli, 2019*

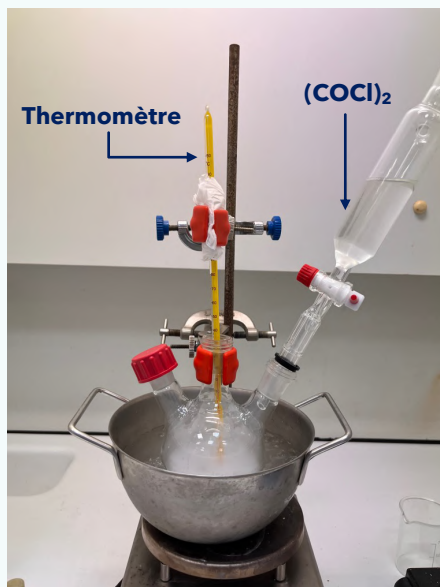


Figure 6

Ajout progressif du $(\text{COCl})_2$ avec bain de glace pour éviter l'emballement

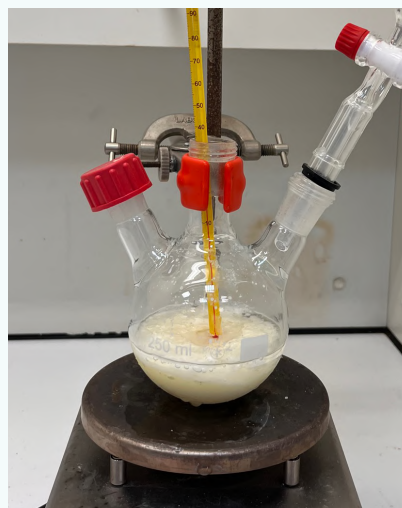
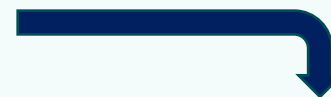


Figure 7

Après 24h de réaction et avant filtration sur Büchner



Filtration, lavage au pentane et séchage



Figure 8

Caractérisations du produit obtenu : Banc Kofler et luminescence

Mesure de la température de fusion sur banc Kofler

T_{fus} (vanilline) = 81,5°C
 T_{fus} (DVO) = 208-211°C
 T_{fus} (produit) = 209°C

→ **Synthèse concluante**

Test de la luminescence



Figure 9

Calcul du rendement :

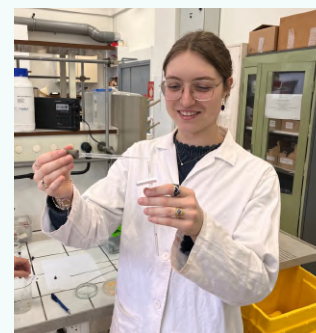
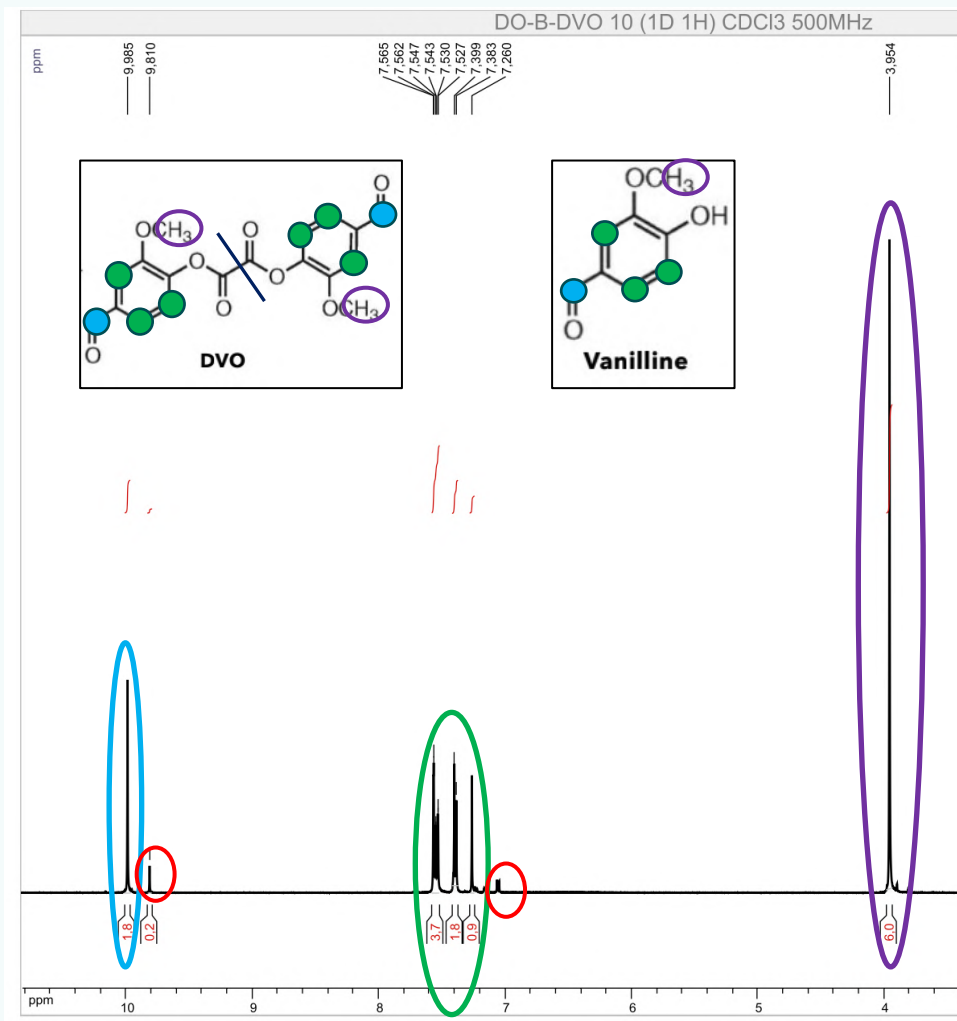
$$\eta = \frac{\text{qté obtenue}}{\text{qté théorique}} \Rightarrow \eta = \frac{33}{48}$$



$\eta = 68\%$

Caractérisations du produit obtenu : Réalisation d'un spectre RMN

(Université Paris-Descartes avec Diana Over)



○ => Traces de vanilline

% de pureté du produit :

$$I_{DVO} = 2k[DVO]$$

$$I_{Vanilline} = k[Vanilline]$$

$$\Rightarrow \%DVO = \frac{I_{DVO}}{I_{DVO} + 2I_{Vanilline}}$$

→ 82% de DVO

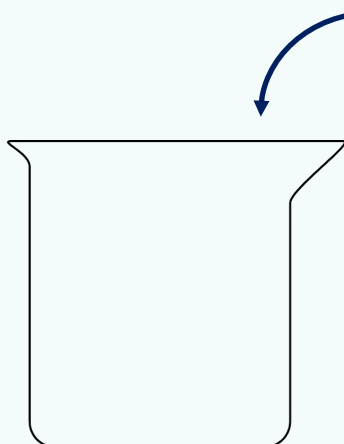
Figure 10

Expérience : Étude de la réaction de chimiluminescence avec DVO et TCPO

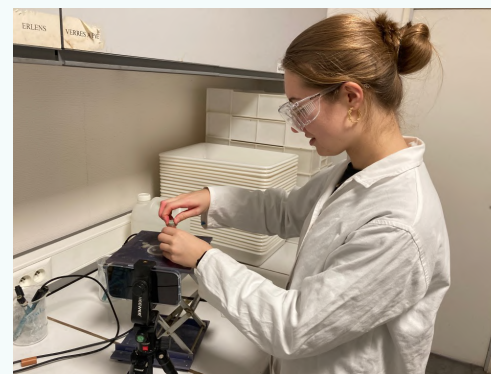
Objectif : Étudier l'influence de la température sur la cinétique de la réaction



Figure 11 : exemple de visuel avec le TCPO à 18°C



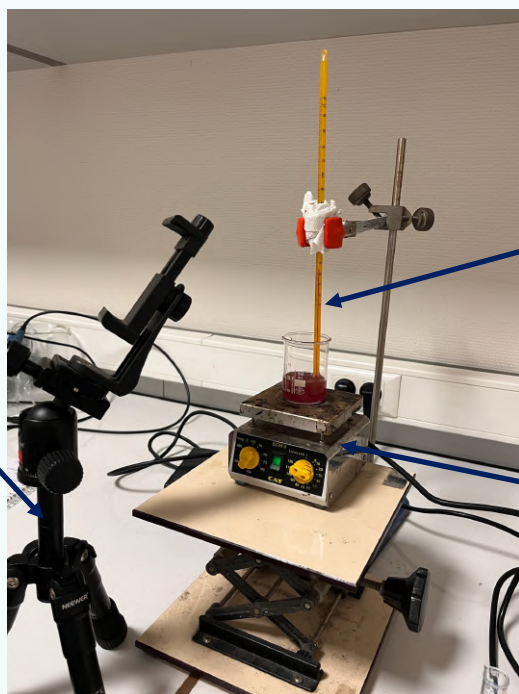
DVO/TCPO (100mg)
Acétate d'éthyle (20mL)
NaOH (100mg)
H₂O₂ (1mL)
Rhodamine (100mg)



Expérience : Étude de la réaction de chimiluminescence avec DVO et TCPO - *Montage*

Montage pour l'acquisition vidéo

Ajout d'un chauffage/bain de glace pour élever/abaisser la température



Trépied pour le téléphone

Thermomètre

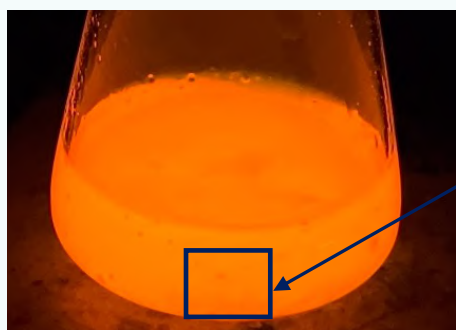
Agitateur magnétique
(nécessité d'une agitation constante)

Figure 12

Températures étudiées

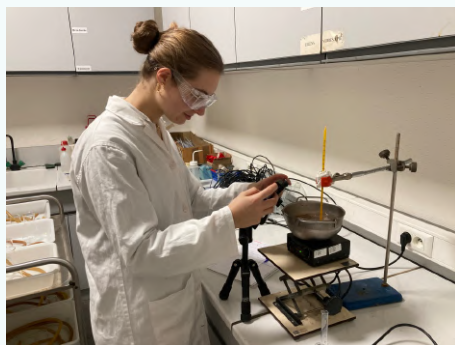
0°C	16-18°C	35°C	65-70°C
-----	---------	------	---------

Expérience : Étude de la réaction de chimiluminescence avec DVO et TCPO - *Analyse des images*



Carré
représentatif de
la luminescence

Figure 13

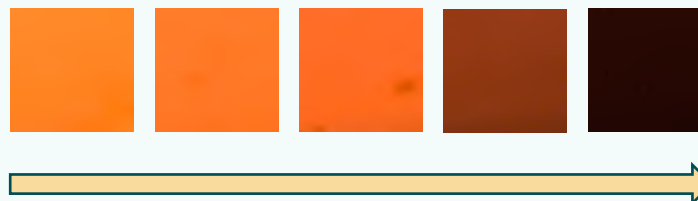


Analyse des images sur Python (programme en annexe)

Pixels : 3 valeurs comprises entre 0
et 255

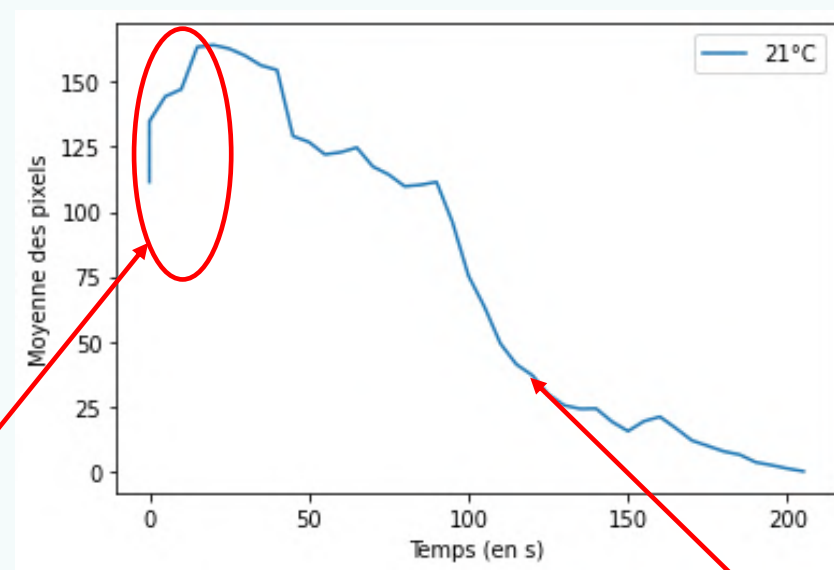
→ Calcul de la moyenne des 3
valeurs de chaque pixel

Evolution temporelle de la luminescence :



Expérience : Étude de l'influence de la température (DVO et TCPO) - Résultats

Allure générale d'un résultat



Démarrage de la
réaction

→ **Début de réaction rapide**

Décroissance de la
luminescence au fil du temps

Expérience : Étude de l'influence de la température (DVO et TCPO) - Résultats

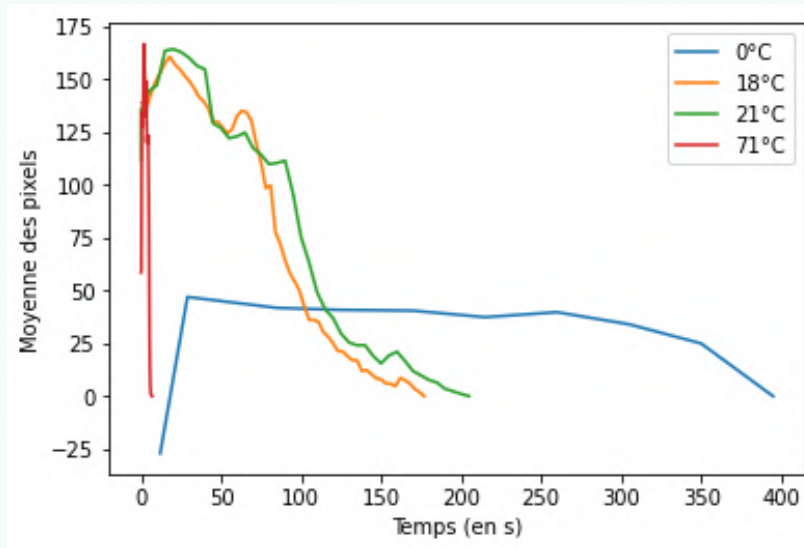


Figure 15

TCPO

→ Réaction + lumineuse

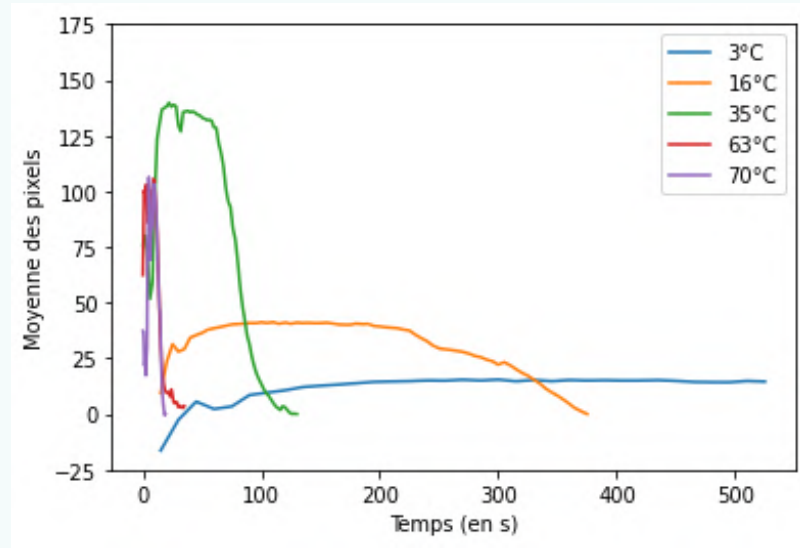


Figure 16

DVO

→ Réaction + longue
→ Maximum atteint + longtemps

→ **Difficile d'établir un lien entre max d'intensité lumineuse et température**

Expérience : Étude de l'influence de la température (DVO et TCPO) -
Lien entre température et intensité lumineuse

Recherche d'un 1^{er} modèle empirique de l'influence de la température sur la durée de la réaction

Tracé :
 $\ln(1/\text{tps fin réaction}) = f(1/T)$

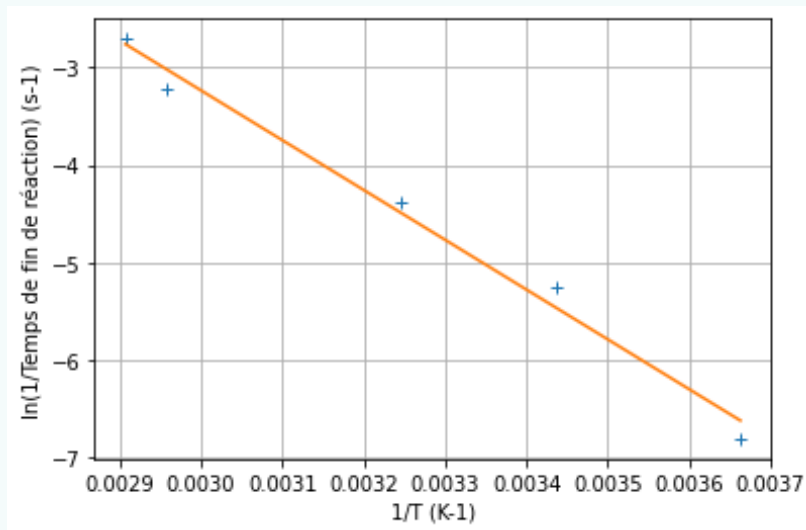


Figure 17

TCPO

→ Modèle qui semble concluant

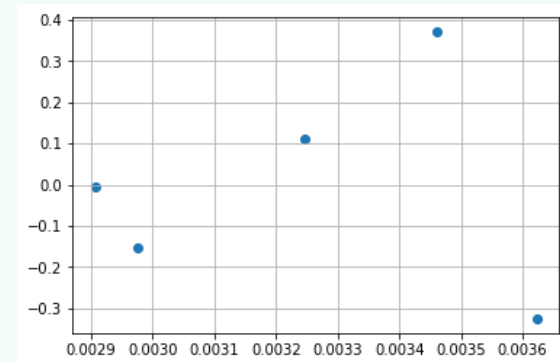


Figure 18

Résidus

Expérience : Étude de l'influence de la température (DVO et TCPO) -
Lien entre température et intensité lumineuse

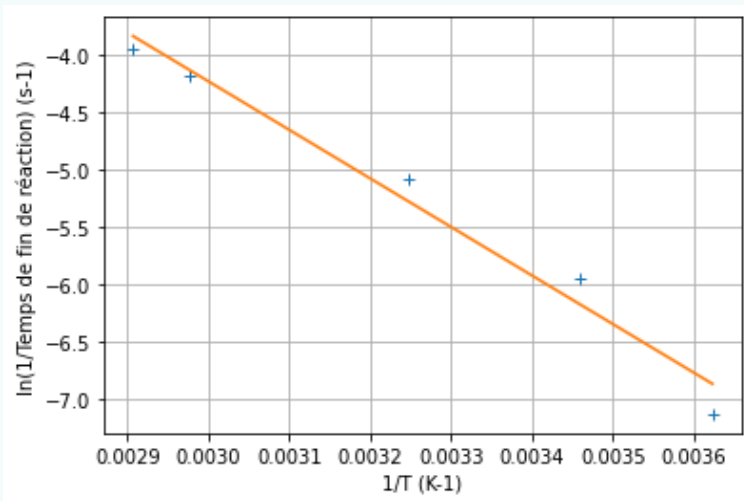


Figure 19

DVO

→ Modèle qui semble concluant

Tracé :
 $\ln(1/\text{tps fin réaction}) = f(1/T)$

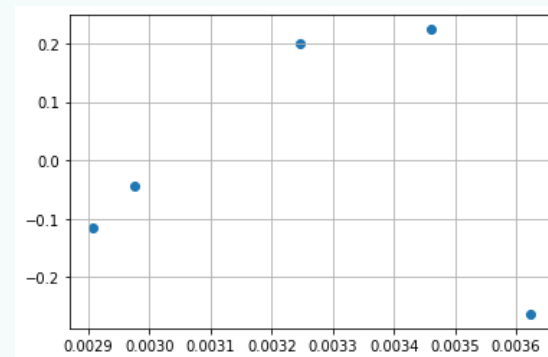
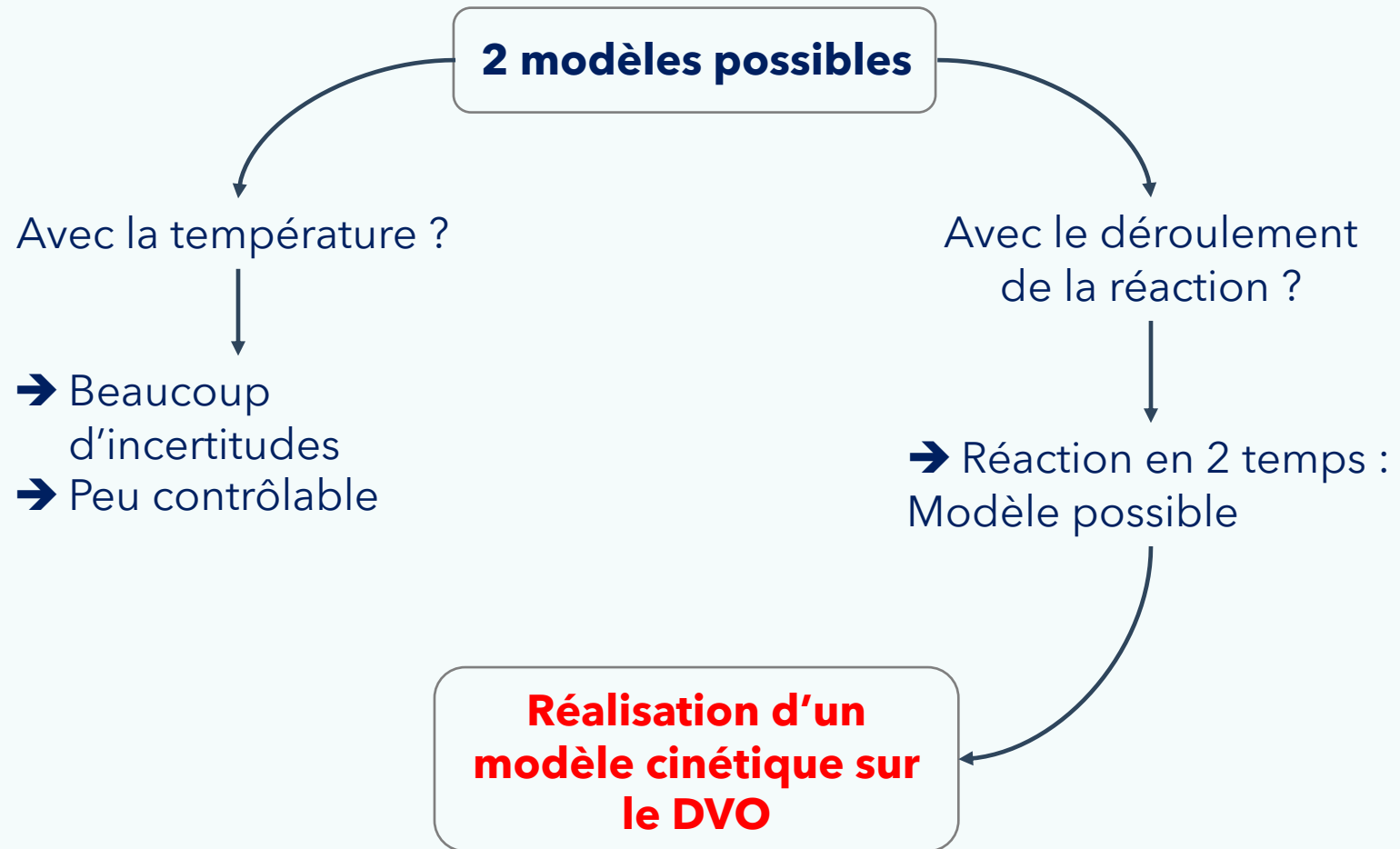


Figure 20

Résidus

Recherche d'un modèle théorique



Modélisation de la cinétique de la réaction (2 actes élémentaires)



Deux portions de courbes, hypothèses :

- ❖ $I(t) = A[\text{Inter}](t)$ avec $A = \text{cste}$
- ❖ Production rapide de l'intermédiaire : $k_1 \gg k_2$
- ❖ Cinétique d'ordre 1

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{DVO}] \\ v_2 &= k_2[\text{Inter}] \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{DVO}]}{dt} = -v_1$$

$$\frac{d[\text{Inter}]}{dt} = v_1 - v_2$$

$$[\text{Inter}](t) = \frac{k_1[\text{DVO}]_0}{k_1 + k_2} (e^{-k_2 t} + e^{-k_1 t})$$

$$[\text{Inter}](t) = [\text{DVO}]_0 e^{-k_2 t}$$

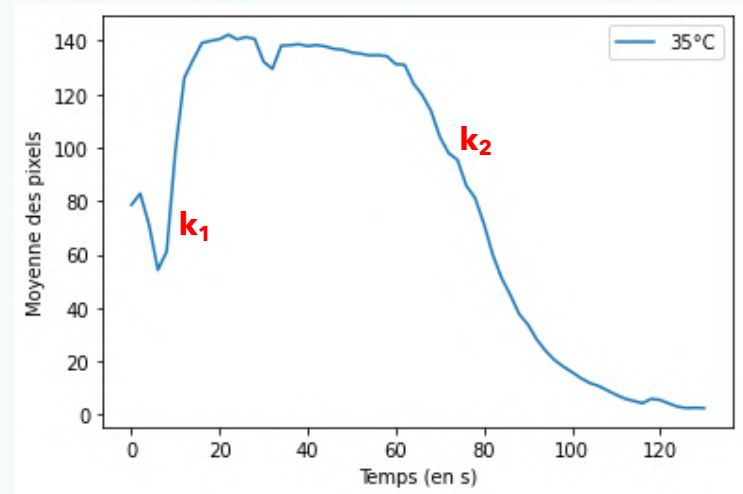


Figure 21

Recherche d'un modèle théorique



Linéarisation :

$$I(t) = [\text{Reac}]_0 e^{-k_2 t}$$

$$\ln(I(t)) = -k_2 t + \ln([\text{Reac}]_0)$$

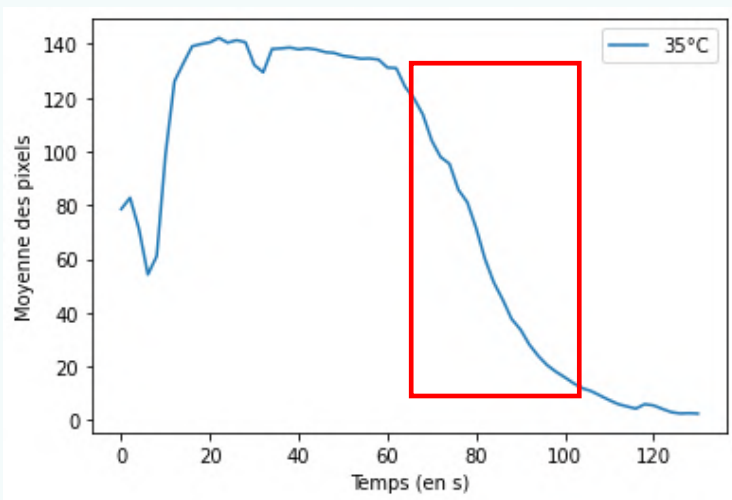


Figure 22

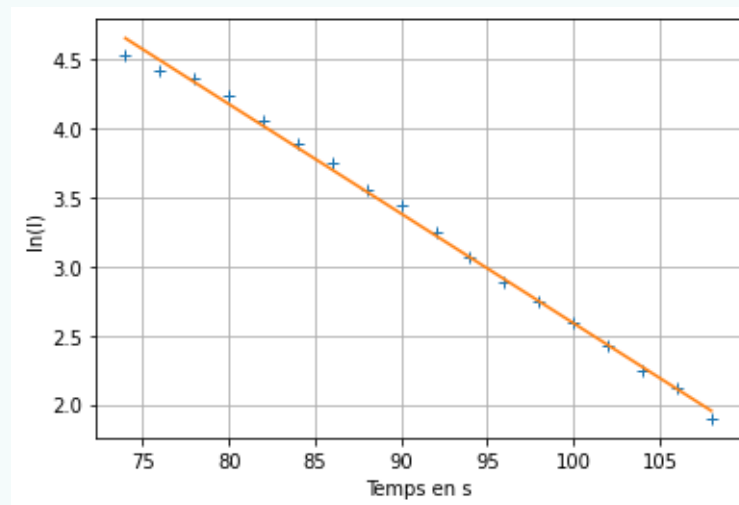


Figure 23

Droite : $y = -0.0793994 * t + 10.25$

Recherche d'un modèle théorique

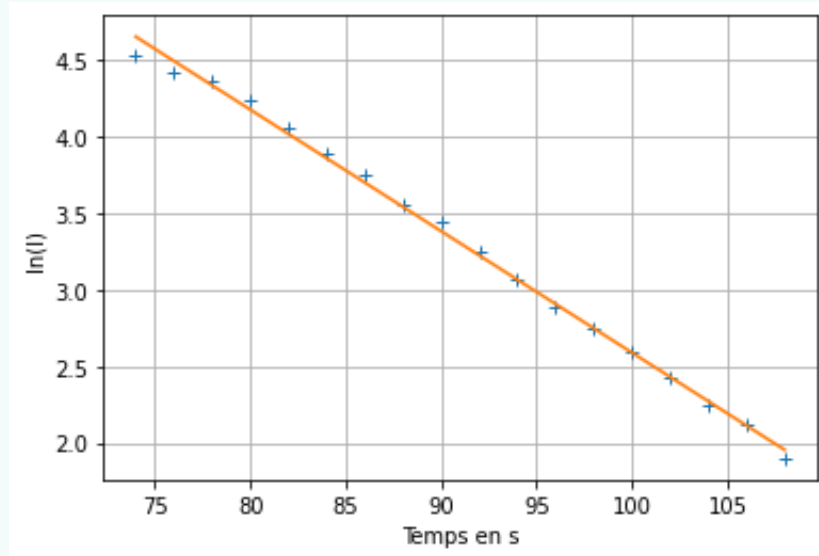


Figure 24

Droite : $y = -0.0793994 \cdot t + 10.25$

$$\ln(I(t)) = -k_2 t + \ln(B)$$

On trouve donc :

$$k_2 = 0.079$$

$$(\pm 0.001) \text{ s}^{-1}$$

Droite => valide le modèle proposé
Ce modèle pourrait convenir pour
une réaction avec le DVO à **T = 35°C**

Application de la loi d'Arrhenius avec le DVO

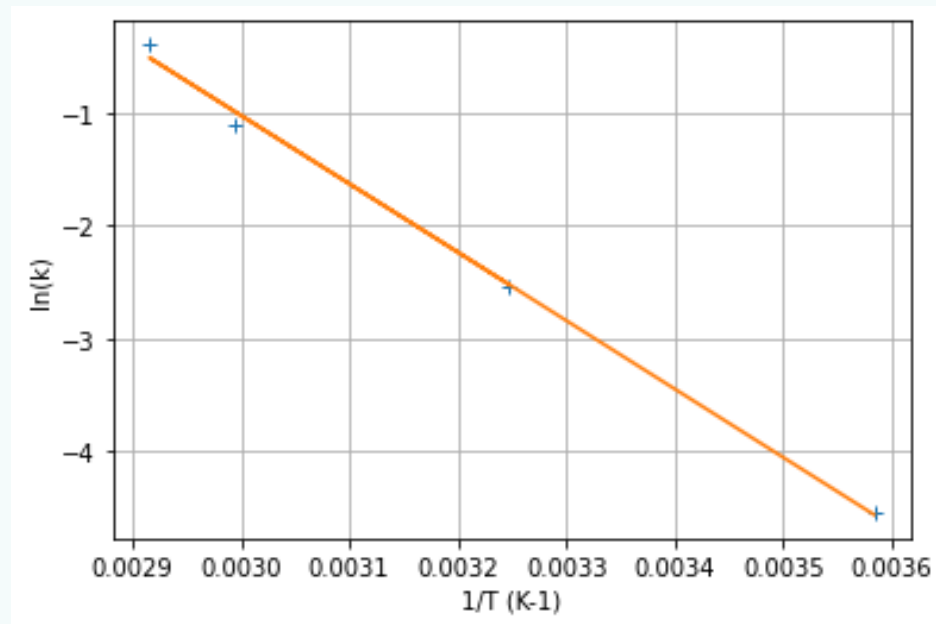


Figure 25

Droite => valide la loi d'Arrhenius

On peut en déduire **l'énergie d'activation** :

$$E_a = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\frac{d\ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

↓

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A)$$

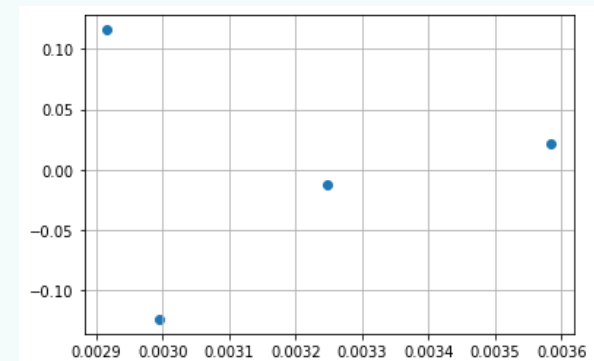


Figure 26

Résidus

CONCLUSION

Mon travail

**VARIATION DE
LA
TEMPÉRATURE**

Mon binôme

**VARIATION DE LA
CONCENTRATION
EN H₂O₂**

Augmentation de l'intensité lumineuse
avec la température et la concentration

Réaction plus rapide pour une
température élevée

Réaction plus longue pour une
concentration en H₂O₂ élevée

Compromis : Une température faible et
une concentration élevée pour un usage
plus long des bâtons lumineux

Merci de votre attention !

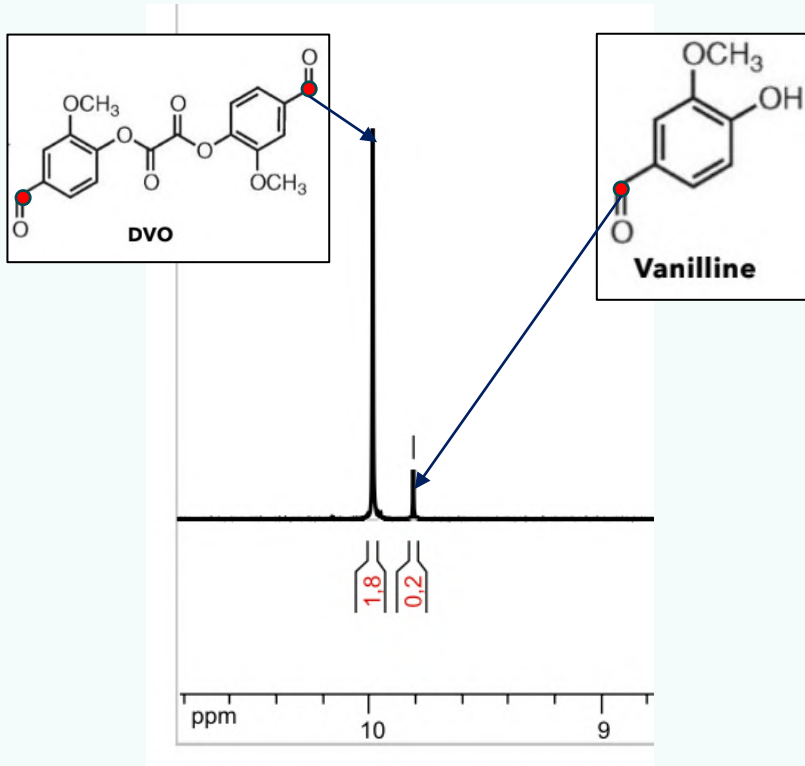


ANNEXE 1 : PROTOCOLE DE LA SYNTHÈSE

Synthèse du DVO :

- ① Dans un ballon jerrycan de 250 ml, sous agitation vigoureuse:
 - dissolution de 7,25 g de vanilline
 - ajout de 5,50 g de triéthylamine et refroidir à 0°C (bain de glace)
- ② Dans une ampoule de couteau:
solution de $(\text{COCl})_2$ dans du toluène à 0,8 mol.L⁻¹
- ③ Ajout goutte à goutte de la solution
- ④ Laisser sous agitation constante pendant 24h sous bain de glace.
- ⑤ Ajout de 75 ml d'eau goutte à goutte
- ⑥ 2 lavages au pentane et filtration sur Büchner.

ANNEXE 2 : Calcul de la pureté du produit obtenu grâce à la RMN



$$I = k[X] \times nb \text{ de protons}$$

Ici :

$$I_{DVO} = 2k[DVO]$$

$$I_{Vanilline} = k[Vanilline]$$

Or :

$$\%DVO = \frac{[DVO]}{[DVO] + [Vanilline]}$$

$$\rightarrow \%DVO = \frac{I_{DVO}}{I_{DVO} + 2I_{Vanilline}}$$

$$\rightarrow \%DVO = 82\%$$

ANNEXE 3 : PROGRAMMES PYTHON

Récupération des images

```
imagesT0 = [image1, image2, image3, image4, image5, image6, image7, image8, image9, image10]#, image11, image12, image13, image14, i
imagesT18 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-18°-1ml/' +str(k*3)+'.jpg')) for k in range(60)]
imagesT21 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-21°-1ml/' +str(k*5)+'.png')) for k in range(-1,42)]
imagesT35 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-35°-1ml/u'+str(k)+'.jpg')) for k in range(5,41)]
imagesT65 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-65°-1ml/' +str(k)+'.png')) for k in range(1,46)]
imagesT71 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-71°-1ml/' +str(k*20)+'.png')) for k in range(36)]

#DVO
imagesD3 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/DVO-3°-1ml/' +str(k*15)+'.png')) for k in range(1,36)]
imagesD16 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/DVO-16°-1ml/' +str(k*5)+'.png')) for k in range(3,36)] +
imagesD35 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/DVO-35°-ml/' +str(k*2)+'.png')) for k in range(66)]#+[np
imagesD63 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/DVO-63°-1ml/' +str(k)+'.png')) for k in range(36)]
imagesD70 = [np.array(Im.open( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/DVO-70°-1ml/' +str(k)+'.png')) for k in range(39)]
```

Recadrage des images

```
##Recadrage des images
def couper_photosT0(images): #recadrage des photos pour ne garder que la zone lumineuse
    img_cropped = []
    for k in range(len(images)):
        crop = images[k][740:790,1425:1475] #valeurs à modifier pour chaque mesures
        img_cropped.append(crop)
        crop_img = Im.fromarray(crop)
        crop_img.save( '/Users/sandr/Desktop/Prépa/TIPE/TCPO-0°-1ml/' +str(k)+'.jpeg')
    return img_cropped
```

ANNEXE 3 : PROGRAMMES PYTHON

Listes des moyennes des pixels

```
##Moyenne des pixels
#DVO
moy_pixD3 = [np.mean(images_croppedD16[k][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD3))]
moy_pixD16 = [np.mean(images_croppedD16[k][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD16))]
moy_pixD35 = [np.mean(images_croppedD35[k][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD35))]
moy_pixD63 = [np.mean(images_croppedD63[k][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD63))]
moy_pixD70 = [np.mean(images_croppedD70[k][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD70))]
```

Images témoins

```
##Images témoins
#DVO
temoinsD3 = [np.mean(images_croppedD3[-1][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD3))]
temoinsD16 = [np.mean(images_croppedD16[-1][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD16))]
temoinsD35 = [np.mean(images_croppedD35[-1][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD35))]
temoinsD63 = [np.mean(images_croppedD63[-1][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD63))]
temoinsD70 = [np.mean(images_croppedD70[-1][:,:,0:3]) for k in range(len(images_croppedD70))]
```

Liste des temps

```
##Temps
#DVO
tempsD3 = [k*15 for k in range(1,36)]
tempsD16 = [k*5 for k in range(3,78)]
tempsD35 = [k*2 for k in range(66)]
tempsD63 = [k for k in range(36)]
tempsD70 = [k*0.5 for k in range(39)]
```

ANNEXE 3 : PROGRAMMES PYTHON

Comparaison des images avec les témoins

```
##Comparaisons images et témoin
D3,D16,D35,D63,D70 = [],[],[],[],[]

for k in range(len(moy_pixD3)):
    D3.append(moy_pixD3[k]-temoinsD3[k])
for k in range(len(moy_pixD70)):
    D70.append(moy_pixD70[k]-temoinsD70[k])
for k in range(len(moy_pixD35)):
    D35.append(moy_pixD35[k]-temoinsD35[k])
for k in range(len(moy_pixD63)):
    D63.append(moy_pixD63[k]-temoinsD63[k])
for k in range(len(moy_pixD16)):
    D16.append(moy_pixD16[k]-temoinsD16[k])
```

Tracé des courbes

```
##Tracé DV0
plt.close()

plt.plot(tempsD3,D3,label='3°C')
plt.plot(tempsD16,D16,label='16°C')
plt.plot(tempsD35,D35,label='35°C')
plt.plot(tempsD63,moy_pixD63,label='63°C')
plt.plot(tempsD70,D70,label='70°C')
plt.xlabel('Temps (en s)')
plt.ylabel('Moyenne des pixels')
plt.legend()
plt.show()
```

ANNEXE 3 : PROGRAMMES PYTHON

Modèle avec le max des pixels

```
##Comparaison DVO
T = np.array([1/276,1/289,1/308,1/336,1/344])

mD3 = max(D3)
mD16 = max(D16)
mD35 = max(D35)
mD63 = max(D63)
mD70 = max(D70)

maxiD = [np.log(mD3),np.log(mD16),np.log(mD63),np.log(mD70),np.log(mD35)]
pDVO_max0, pDVO_max1 = np.polyfit(T,maxiD,1)

plt.plot(T,maxiD, '+')
plt.plot(T,pDVO_max0*T+pDVO_max1)
plt.xlabel('1/T (K-1)')
plt.ylabel('Moyenne max des pixels')
plt.grid()
plt.show()
```

Modèle avec le temps de fin de réaction

```
fin_reactionDVO = np.array([1/1250,1/385,1/160,1/65,1/52])
ln_finreactionDVO = np.log(fin_reactionDVO)
pDVO_temps0, pDVO_temps1 = np.polyfit(T,ln_finreactionDVO,1)

plt.plot(T,ln_finreactionDVO, '+')
plt.plot(T,pDVO_temps0*T+pDVO_temps1)
plt.xlabel('1/T (K-1)')
plt.ylabel('ln(1/Temps de fin de réaction) (s-1)')
plt.grid()
plt.show()
```

ANNEXE 4 : DÉMONSTRATION CINÉTIQUE

Modélisation cinétique de la réaction en 2 actes élémentaires :



$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k_1[\text{DVO}] \\ v_2 &= k_2[\text{Inter}] \\ \frac{d[\text{DVO}]}{dt} &= -v_1 \\ \frac{d[\text{Inter}]}{dt} &= v_1 - v_2 \end{aligned} \right\}$$



$$[\text{DVO}](t) = [\text{DVO}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\text{Inter}]}{dt} - k_2[\text{Inter}] = k_1[\text{DVO}]_0 e^{-k_1 t}$$

Solution particulière : $[\text{Inter}]_p(t) = B e^{-k_1 t}$

$$[\text{Inter}](t) = A e^{-k_2 t} - \frac{k_1[\text{DVO}]_0}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t}$$

Conditions initiales : $[\text{Inter}]_0 = 0$

$$\Rightarrow [\text{Inter}](t) = \frac{k_1[\text{DVO}]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$k_1 \gg k_2$$



$$[\text{Inter}](t) = [\text{DVO}]_0 e^{-k_2 t}$$