

# Bâtons lumineux et Chimiluminescence des diesters oxalates



# Luminescence : Définition et principe

**Principe :** Désexcitation quantique

## Chimiluminescence directe (ex : luminol)

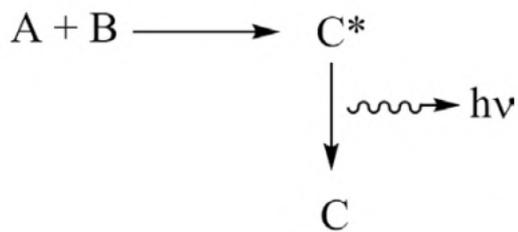


Figure 1 : Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2015, 109 (978), pp.1325-1350.

## Chimiluminescence indirecte (ex : TCPO/DVO)

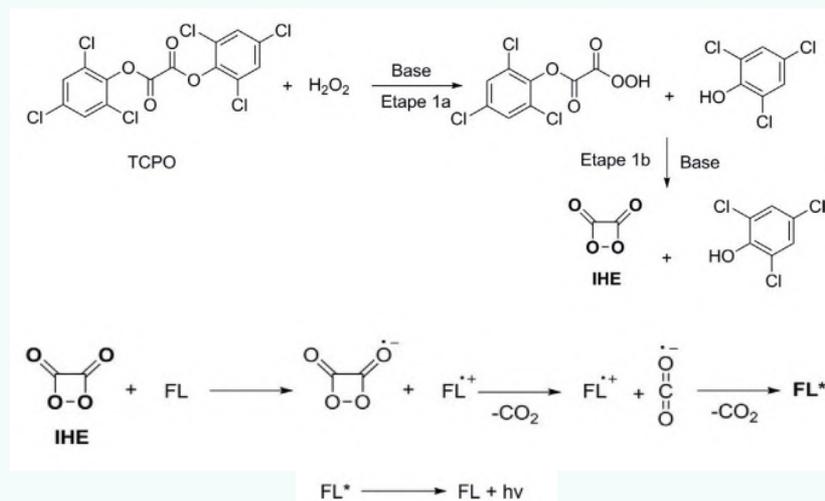


Figure 2 : Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2015, 109 (978), pp.1325-1350.

## 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*

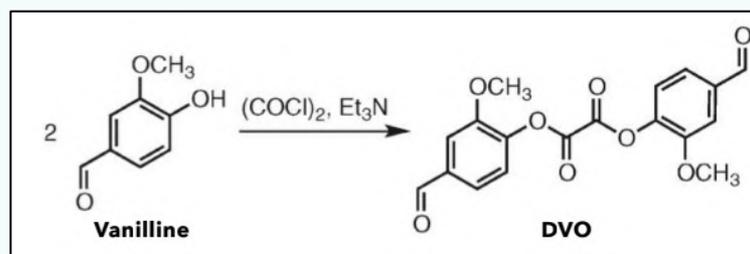


Figure 5

Composé	Rôle	Quantité initiale
Vanilline	Réactif (limitant)	48 mmol (1,3 éq)
$\text{Et}_3\text{N}$	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, $\text{Et}_3\text{N}$ , $(\text{COCl})_2$ pendant 24h - protocole complet en annexe 1, *Chem. Ed X, Ian Smeli, 2019*

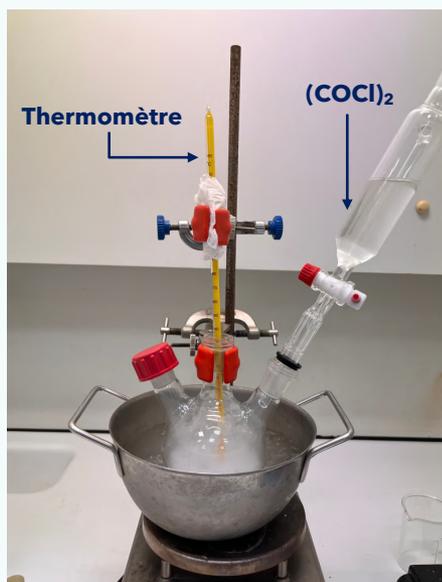


Figure 6

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

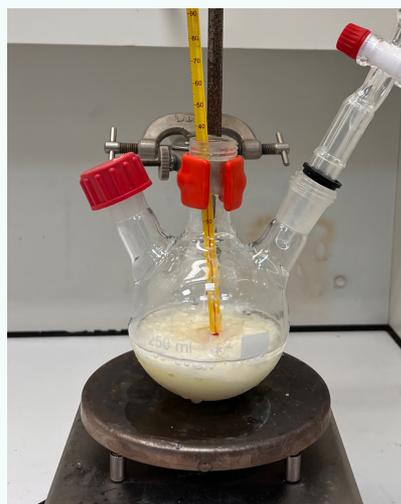


Figure 7

**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

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

→ **Synthèse concluante**

### Test de la luminescence

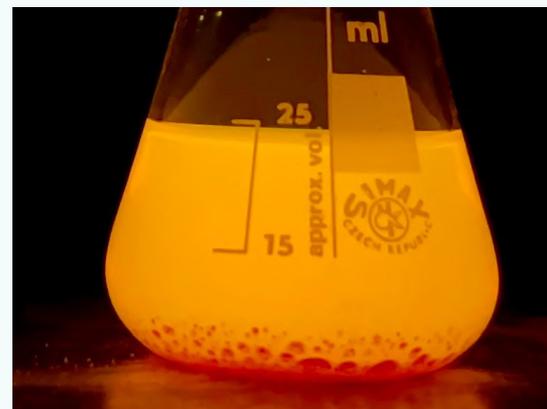


Figure 9

### Calcul du rendement :

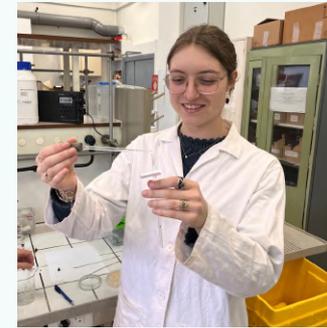
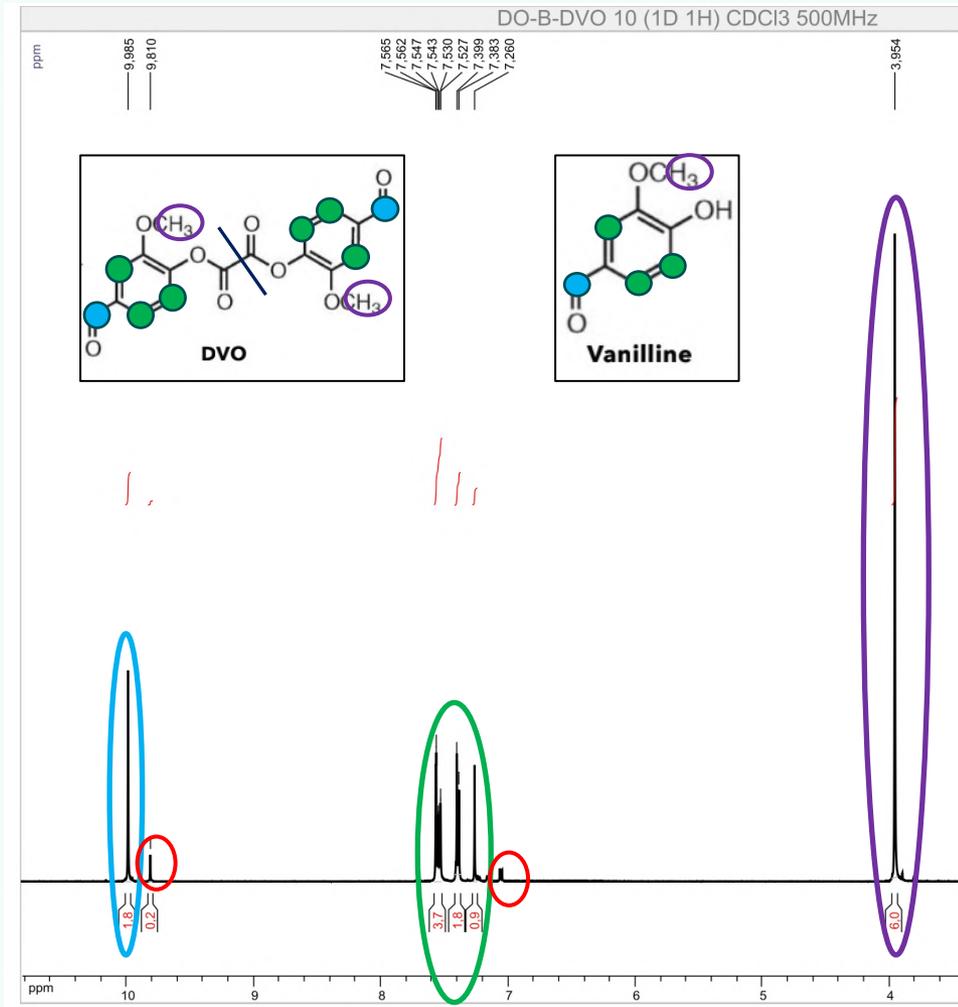
$$\eta = \frac{\text{qté obtenue}}{\text{qté théorique}} \Rightarrow \eta = \frac{33}{48}$$



**$\eta = 68\%$**

# 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**

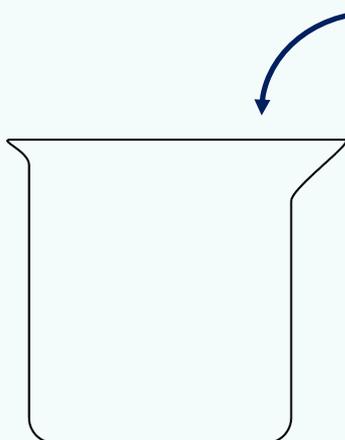
Figure 10

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

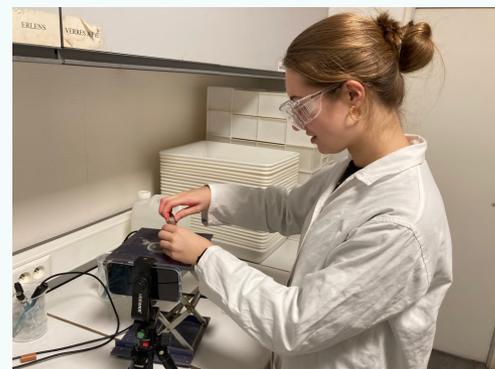
**Objectif :** Étudier l'influence de la température sur la cinétique de la réaction



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



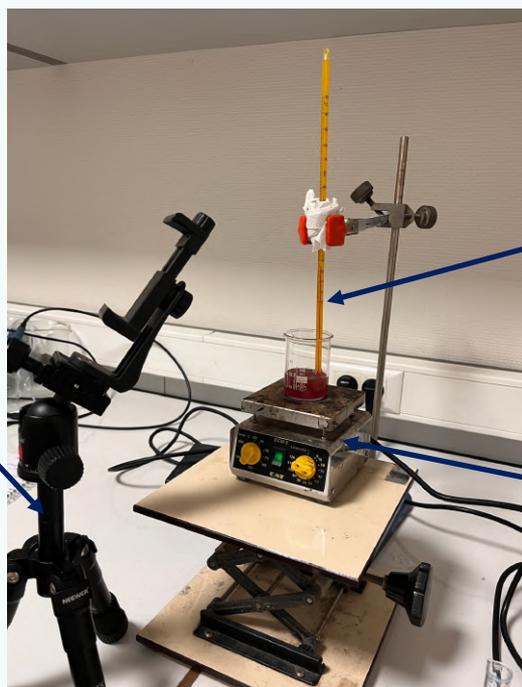
**DVO/TCPO** (100mg)  
**Acétate d'éthyle** (20mL)  
**NaOH** (100mg)  
**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** (1mL)  
**Rhodamine** (100mg)



**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

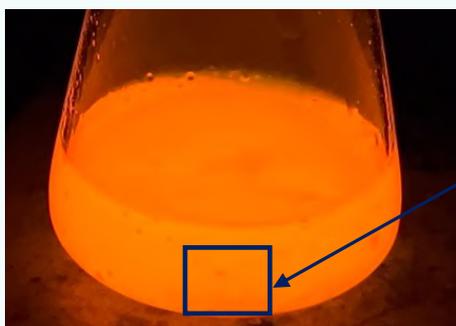
Agitateur magnétique  
(nécessité d'une agitation constante)

Figure 12

### Températures étudiées

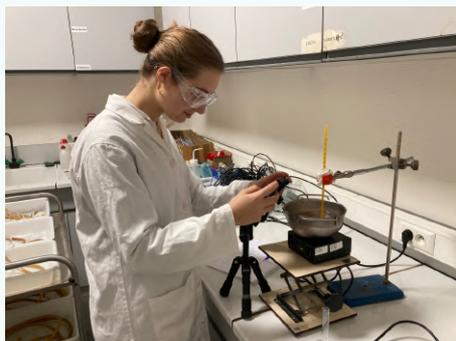
0°C	16-18°C	35°C	65-70°C
-----	---------	------	---------

## 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

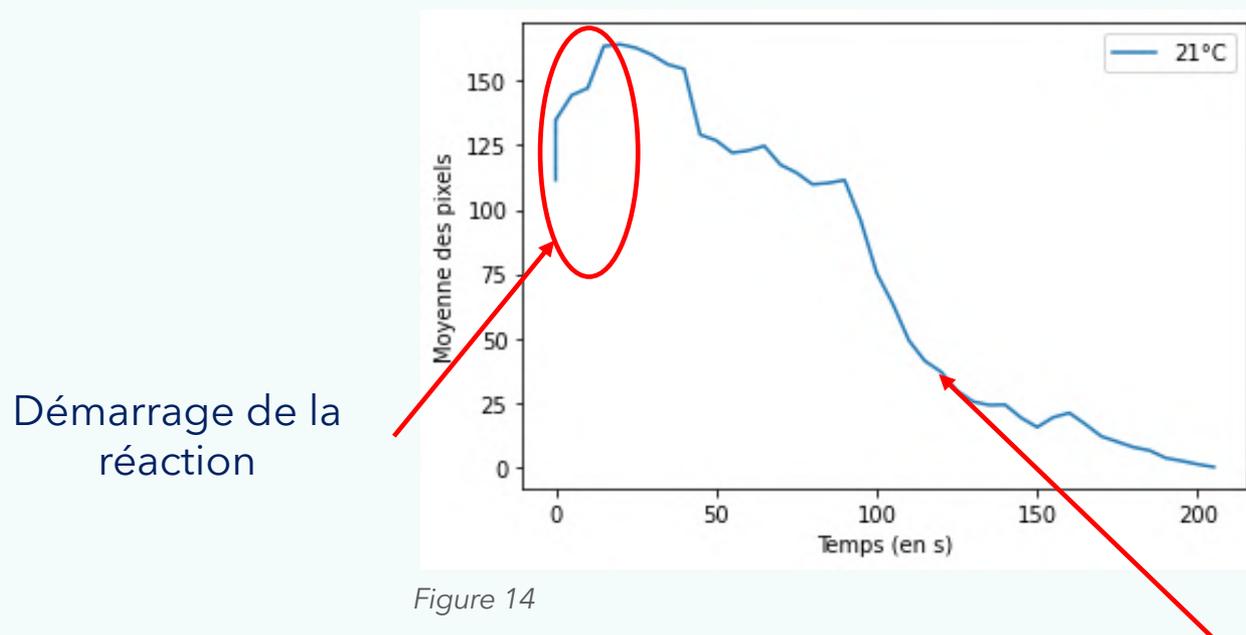


Figure 14

→ **Début de réaction rapide**

Décroissance de la luminescence au fil du temps

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

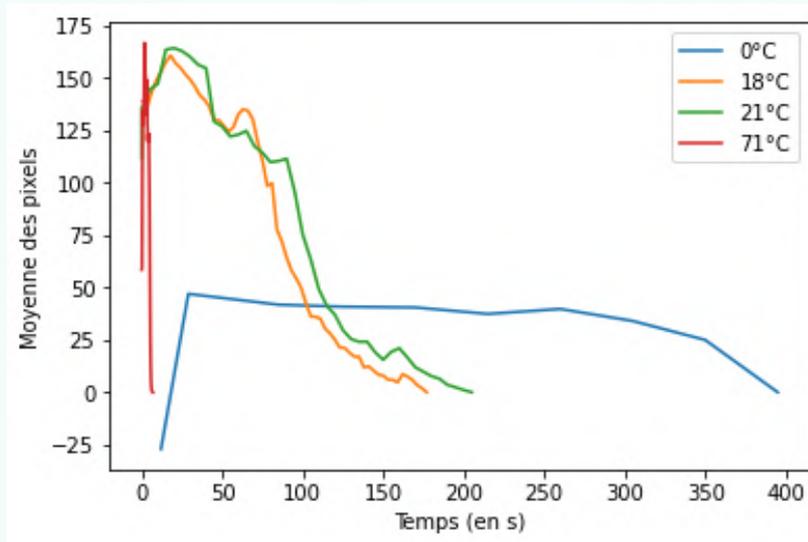


Figure 15

### TCPO

→ Réaction + lumineuse

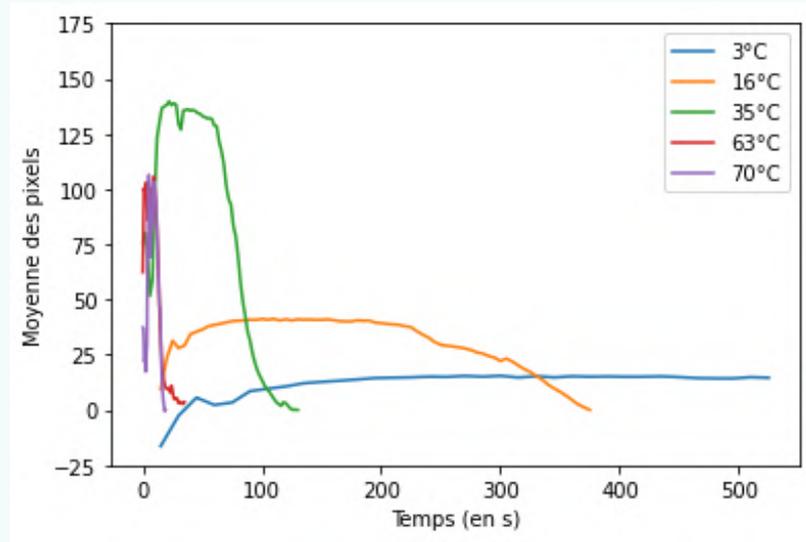


Figure 16

### 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<sup>er</sup> modèle empirique de l'influence de la température sur la durée de la réaction**

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

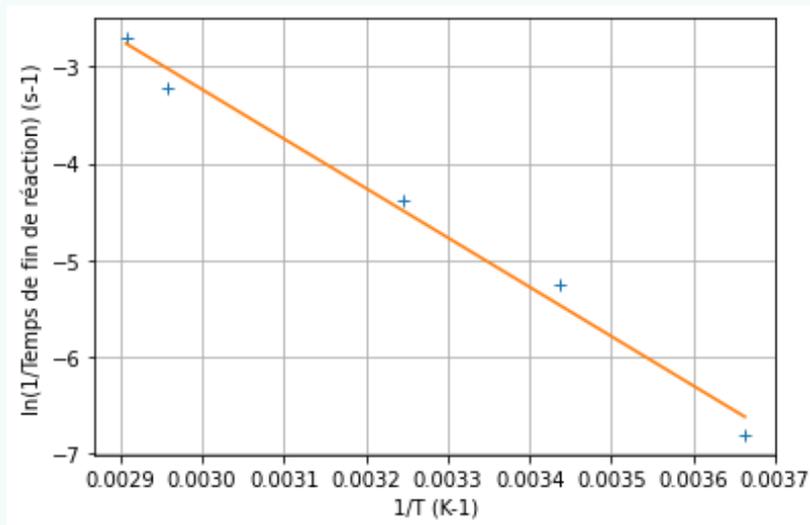


Figure 17

**TCPO**

**→ Modèle qui semble concluant**

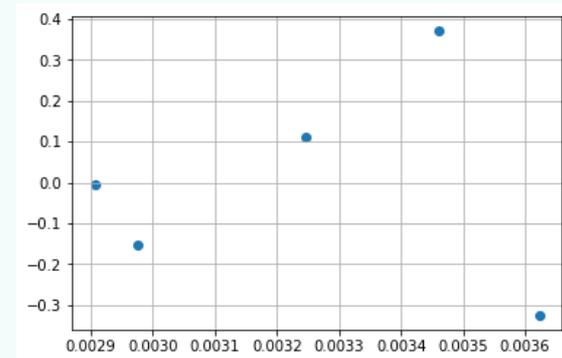


Figure 18

Résidus

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

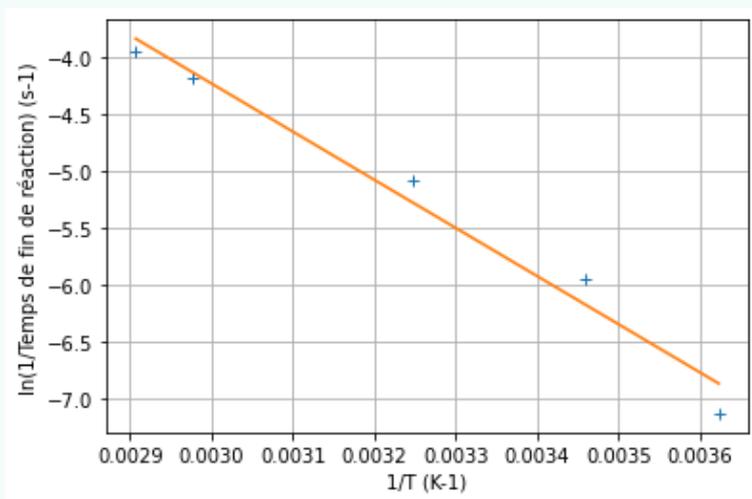


Figure 19

**DVO**

➔ **Modèle qui semble concluant**

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

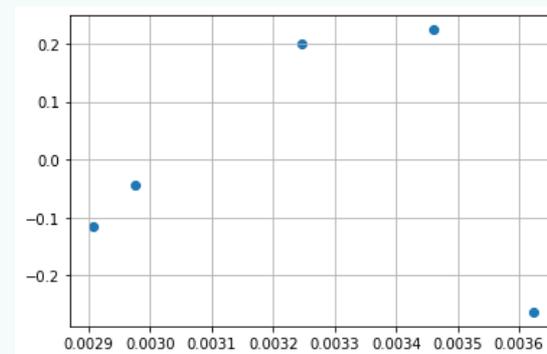
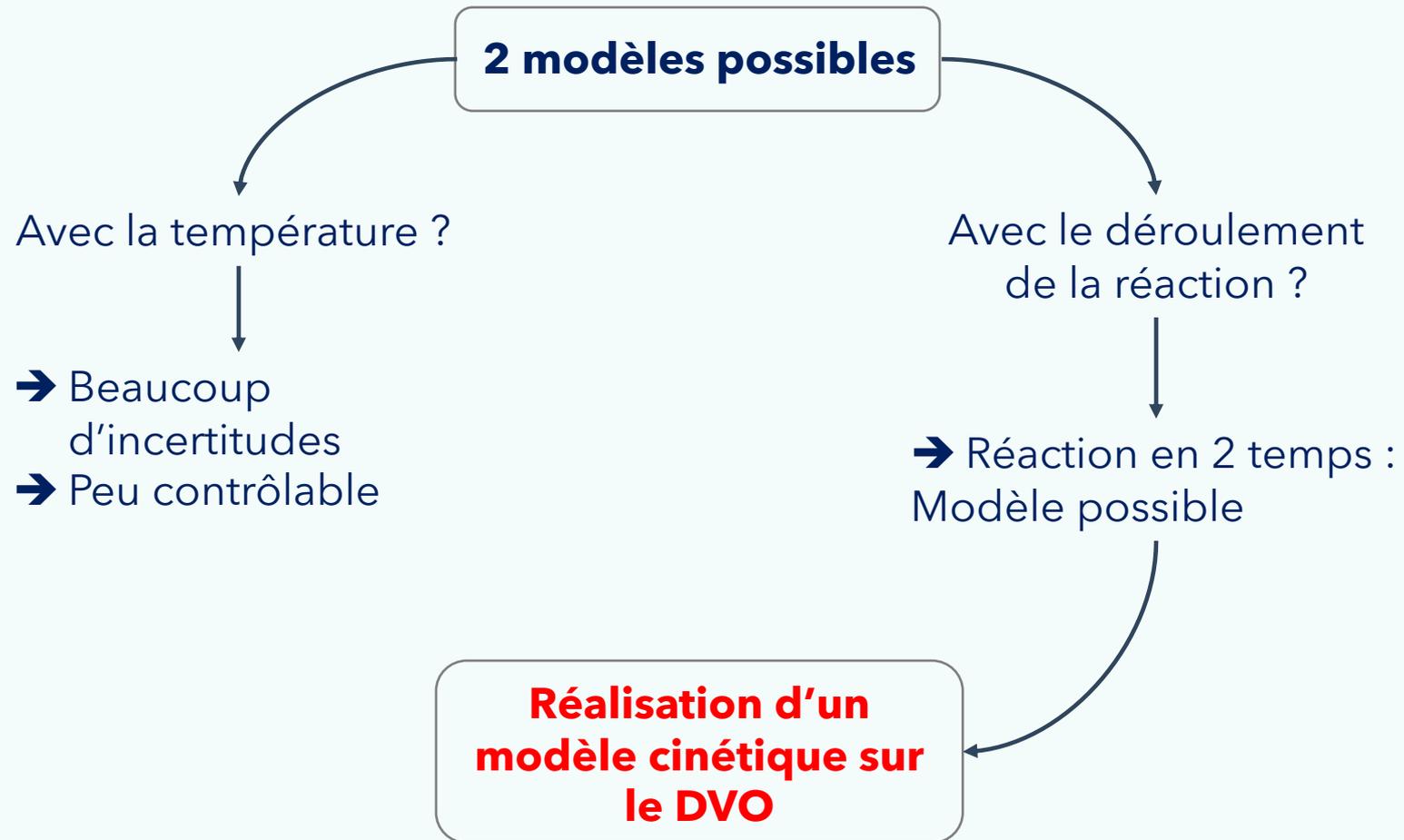


Figure 20

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 :

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

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

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

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

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

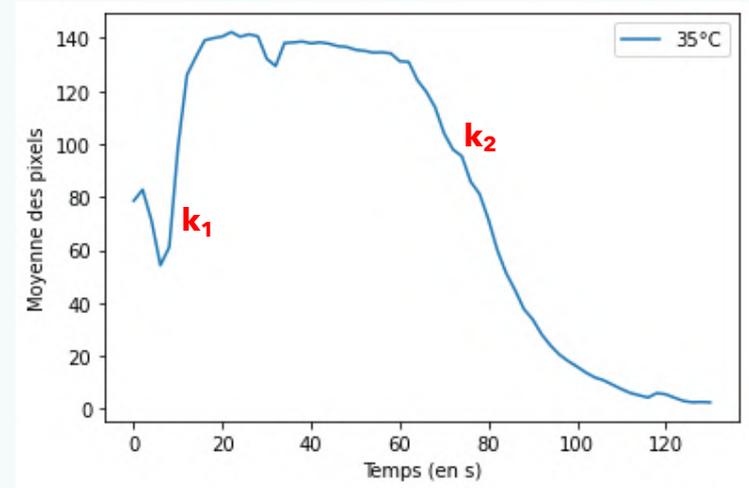


Figure 21

## Recherche d'un modèle théorique



**Linéarisation :**

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

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

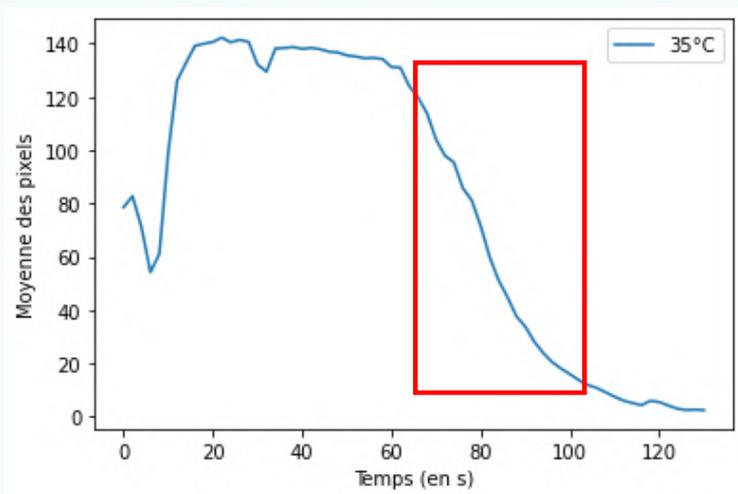


Figure 22

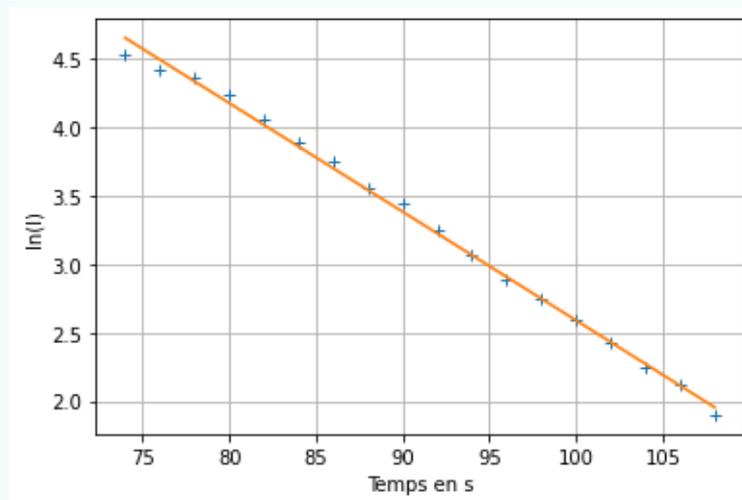


Figure 23

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

## Recherche d'un modèle théorique

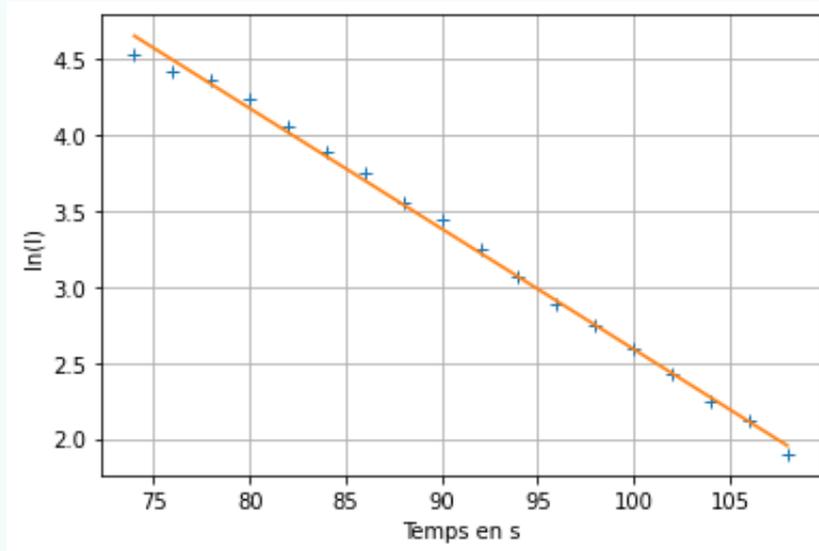


Figure 24

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

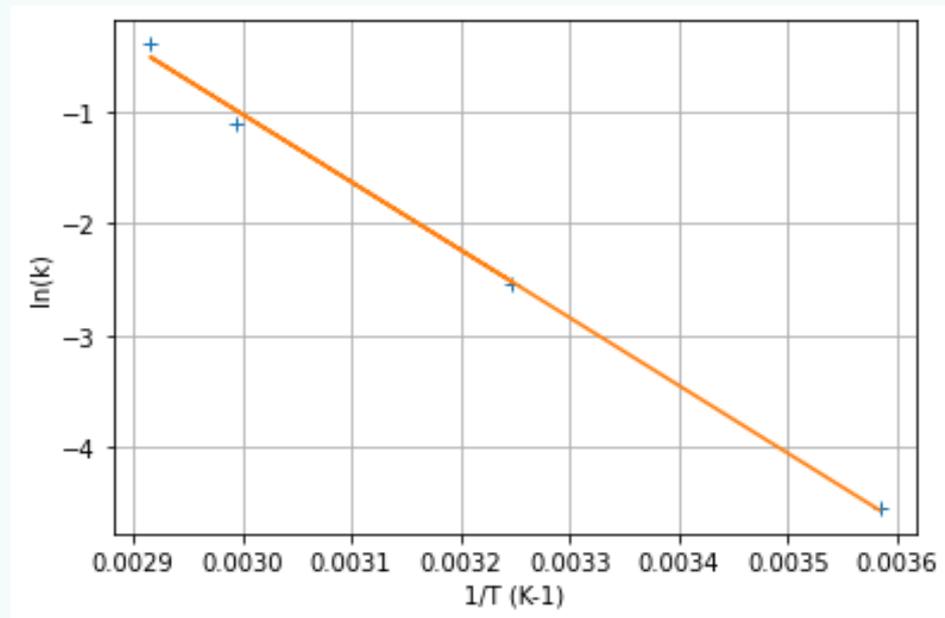


Figure 25

**Droite** => valide la loi d'Arrhenius

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

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

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

$$\downarrow$$

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

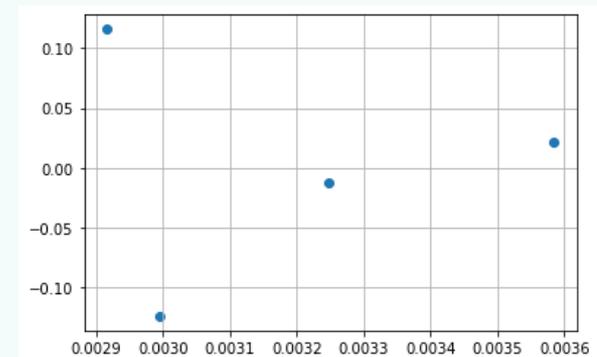


Figure 26

Résidus

# CONCLUSION

Mon travail

**VARIATION DE  
LA  
TEMPÉRATURE**

Mon binôme

**VARIATION DE LA  
CONCENTRATION  
EN H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

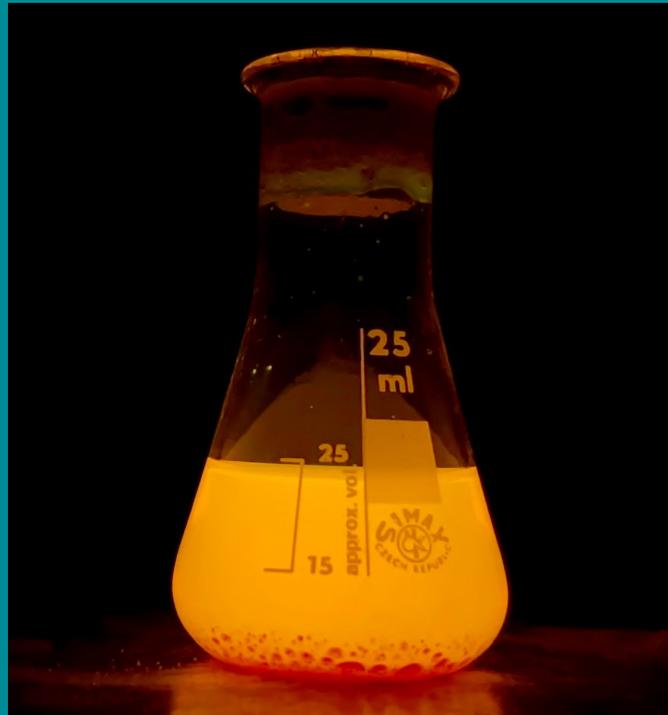
Augmentation de l'intensité lumineuse  
avec la température et la concentration

Réaction plus rapide pour une  
température élevée

Réaction plus longue pour une  
concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> élevée

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

# Merci de votre attention !

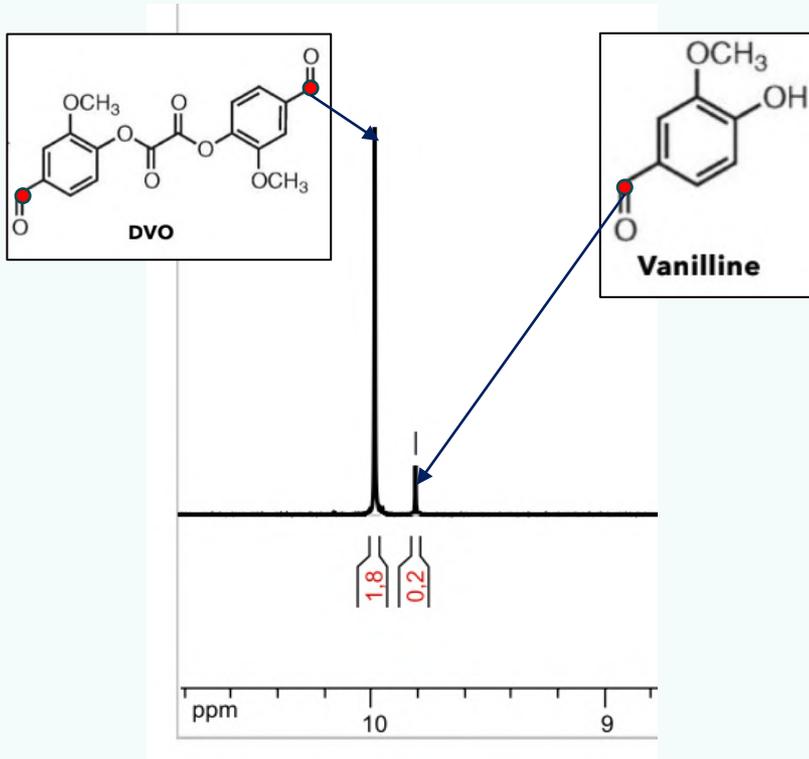


# ANNEXE 1 : PROTOCOLE DE LA SYNTHÈSE

## 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<sup>-1</sup>
- 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 :**  $[\text{Inter}]_0 = 0$

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

$$k_1 \gg k_2$$



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