Désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle

Doctoral Thesis**Author(s):**

Ouellet, Cyrias

Publication date:

1931

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095050>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Originally published in:

Sammelband ETH-BIB

DÉSENSIBILISATION DE LA PHOTOLYSE DU FORMIATE D'URANYLE

THÈSE

présenté à l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich, pour l'obtention
du grade de Docteur ès Sciences techniques

par

Cyrias Ouellet

de Québec, Canada

Nr. 665

Rapporteur: M. le professeur Dr E. Baur

Corapporteur: M. le professeur Dr W. D. Treadwell

BALE

Imprimerie Emile Birkhäuser & Cie.

1931

L'équation (11) avait été déduite par *Baur*¹⁾ en introduisant, pour la désensibilisation par I_2 , la formule (7) qui n'a pas été vérifiée. Voyons à quel résultat on arrive en exprimant la désensibilisation par la formule (13). Nous avons donc la photolyse

et la réaction thermique inverse

La vitesse de (8) s'écrit, en tenant compte de l'auto-désensibilisation par I_2 :

$$\frac{d(I_2)}{dt} = \frac{\lambda L}{a + b(I_2)} = \lambda L \left(1 - \frac{\alpha(I_2)}{1 + \beta(I_2)} \right)$$

en vertu de l'équivalence de (6) et (13), démontrée plus haut (a , b , α , β et λ sont des constantes).

D'autre part, la vitesse de (9) sera

$$-\frac{d(I_2)}{dt} = K \cdot (U^{IV}) (I_2) = K (I_2)^2$$

puisque, d'après (8), U^{IV} et I_2 sont en quantités stoechiométriquement équivalentes. A l'équilibre, les vitesses des réactions (8) et (9) s'égalent, c'est-à-dire

$$K (I_2)^2 = \lambda L - \frac{\lambda L \cdot \alpha(I_2)}{1 + \beta(I_2)}$$

ou bien

$$\begin{aligned} K (I_2) &= \frac{\lambda L}{(I_2)} - \frac{\alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} \\ \frac{\lambda L}{(I_2)} &= K (I_2) + \frac{\alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} = \frac{K (I_2) [1 + \beta(I_2)] + \alpha \cdot \lambda L}{1 + \beta(I_2)} \\ (I_2) &= \frac{[1 + \beta(I_2)] \lambda L}{K (I_2) [1 + \beta(I_2)] + \alpha \lambda L} \end{aligned} \quad (25)$$

Comme (I_2) est petit et croît lentement, (25) peut s'écrire, en première approximation,

$$(I_2)_s = \frac{L}{a + b L} \quad (11)$$

a et b étant des constantes. On retrouve bien la même formule.

Résumé et conclusions.

Des recherches ont été faites sur la désensibilisation de la photolyse du formiate d'uranyle, pour trouver une relation entre la vitesse de la photolyse et la concentration du désensibilisateur. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes:

¹⁾ *E. Baur*, *Helv.* **12**, 796 (1929).

1. La vitesse de la photolyse dépend des concentrations de l'acide formique et de l'ion uranyle.

2. La photolyse est désensibilisée puissamment par I' , Cl' , Fe^{++} , l'hydroquinone, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, $NaNO_2$, KCN , $HgSO_4$, faiblement par $CuSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NaNO_3$, KF , tandis que Na_3PO_4 , $NH_4COO \cdot CH_3$ et $MgSO_4$ sont sans influence. Les propriétés oxydo-réductrices des désensibilisateurs jouent un rôle important.

3. Quand on augmente la concentration du désensibilisateur, l'effet croît d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, de sorte que les premières traces sont relativement les plus actives. La vitesse v de la photolyse désensibilisée est donnée, en fonction de la vitesse v_0 de la photolyse non désensibilisée et de la concentration (D) du désensibilisateur, par la relation

$$v = \frac{v_0}{\alpha + \beta(D)},$$

où α et β sont des constantes. Cette équation est de même forme que celle qui a été proposée par *Baur* pour le cas de l'auto-désensibilisation et par *Bäckström* pour l'action anti-oxygène, et discutée théoriquement par *Christiansen*.

4. Il est donné de cette formule une déduction théorique générale. Le raisonnement suivi laisse prévoir que l'effet du désensibilisateur doit être d'autant plus grand que la concentration du photolyte est plus faible, ce que l'expérience a vérifié.

5. Dans le cas de la photolyse réversible de KI en présence de UO_2SO_4 , la concentration de I_2 stationnaire augmente de moins en moins avec l'intensité lumineuse, suivant la formule proposée par *Baur*

$$(I_2)_s = \frac{L}{a + bL},$$

où L est l'éclairement, tandis que a et b sont des constantes.

Ces recherches ont été proposées par M. le professeur *Emil Baur* et effectuées sous sa direction au laboratoire de Chimie-physique de l'Ecole polytechnique fédérale à Zurich. Je tiens à remercier ici M. le professeur *Baur* de ses conseils éclairés et de l'intérêt bienveillant avec lequel il a suivi ces travaux. J'adresse aussi mes remerciements au Gouvernement de la Province de Québec, Canada, qui m'a accordé une bourse d'étude pour recherches scientifiques.