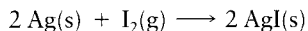


MATÉRIAUX PHOTOCHEMIQUES

Dans certaines régions du monde, les pare-brises des automobiles sont faits de verre *photochrome*, qui s'assombrit lorsqu'il est exposé à la lumière et qui redevient incolore et transparent lorsque la lumière diminue. Il se peut qu'un jour les fenêtres de nos maisons soient faites aussi de verre photochrome, ce qui permettrait de climatiser automatiquement nos habitations, les gardant fraîches sous le soleil sans affecter leur transparence le soir.

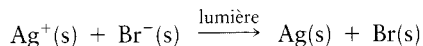
Les *matériaux photochimiques* sont des matériaux qui subissent des réactions sous l'action de la lumière. Le verre photochrome n'est que l'un des matériaux photochimiques les plus récents. Les applications pratiques de la photochimie sont nées avec la photographie. Au dix-neuvième siècle, l'artiste français Louis Daguerre a déposé une couche d'argent sur des feuilles de cuivre qu'il a traitées ensuite par la vapeur d'iode. L'iode oxyde l'argent :



Daguerre conservait les « plaques » ainsi traitées à l'obscurité, puis il utilisait une lentille pour focaliser sur elles l'image d'une personne ou d'une scène. Les ions argent sont rapidement réduits en argent métallique sous l'action de la lumière, et là où la lumière tombait sur la plaque, il se formait un dépôt noir d'argent finement divisé. Une image, appelée « daguerréotype », devenait alors visible, mais elle pâlisait rapidement.

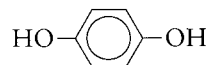
La photographie moderne travaille à peu près sur le même principe que celui utilisé par Daguerre. Les films photographiques noir et blanc sont constitués d'une feuille de matière plastique recouverte d'une émulsion semblable à la gélatine. Ces émulsions contiennent de minuscules cristaux de bromure d'argent d'environ 500 nm de diamètre appelés « grains », et de petites quantités d'iodure d'argent.

La réaction qui enregistre l'image est un exemple de *réaction photochimique*, une réaction provoquée par la lumière. Lorsque l'émulsion est exposée à la lumière, celle-ci arrache un électron aux ions bromure qu'elle atteint. L'électron libéré voyage à travers le grain et réduit un cation argent voisin. La réaction rédox qui en résulte

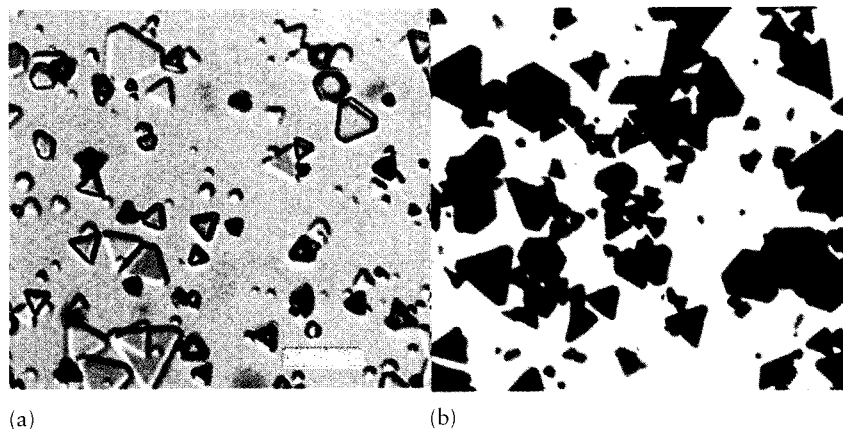


ne se produit que là où la lumière arrive, créant de petits amas d'atomes d'argent à l'intérieur des grains.

Le développement du film réduit des ions argent qui restent dans les grains exposés, mais pas ceux des grains non exposés. La réaction se fait avec un réducteur doux, en général un composé organique, l'hydroquinone $\text{HO}_6\text{H}_4\text{OH}$, dont la structure est

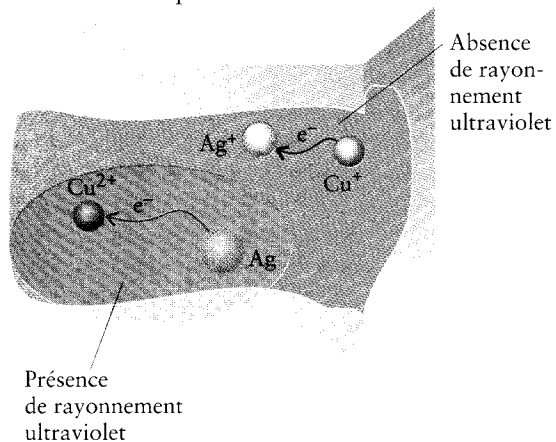


Le processus de développement est complété par la « fixation » du film dans une solution qui arrête la réaction pour que l'image ne pâlisse pas. L'halogénure d'argent qui n'a pas réagi est ensuite dissous dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), l'hyposulfite des photographes (une abréviation de son ancien nom, l'hypo-sulfite de sodium). Les anions thiosulfate se coordinent aux ions argent pour donner le complexe soluble $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ qui est alors rincé, laissant en place l'argent métallique et éliminant la sensibilité du film à la lumière. On obtient ainsi le négatif, un film plastique qui est transparent là où il n'a pas été exposé à la lumière et sombre aux endroits exposés.



Microphotographie de cristaux d'halogénure d'argent dans une émulsion photographique avant (a) et après (b) le développement. La barre bleue représente 1 mm.

Verre photosensible

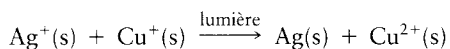


La lumière provoque la réduction de Ag^+ en Ag métallique, assombrissant le verre photochrome. En l'absence de rayonnement, Ag est oxydé par Cu^{2+} et le verre redevient incolore.

Le film négatif est placé ensuite entre une source lumineuse et une lentille qui agrandit l'image. Du papier sensible à la lumière, recouvert d'une couche de AgCl , est placé sous la lentille et exposé à la lumière qui traverse le négatif. Le papier est ensuite traité pour arrêter la réaction, et on obtient la photographie.

Les photographies en couleur sont faites à partir de négatifs qui comportent des couches d'émulsions d'halogénures d'argent. Chaque couche contient un colorant qui la rend sensible à l'une des couleurs primaires : le rouge, le vert ou le bleu. Les couches sont développées séparément en négatifs colorés transparents des images souhaitées. Les couleurs des négatifs sont les couleurs complémentaires des couleurs de l'image originale.

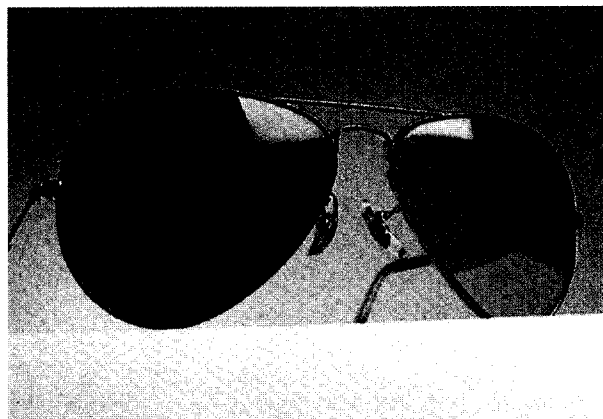
On obtient le verre photochrome en mélangeant du nitrate d'argent, du nitrate de cuivre(I) et un halogénure métallique dans un verre borosilicaté et en le chauffant jusqu'à ce qu'il fonde, à environ $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Au refroidissement, les sels forment de petites cristallites dans le verre. Les cristallites (dont le diamètre est environ 10 nm) sont trop petites pour diffracter ou absorber la lumière visible, et le verre est transparent. Comme dans le processus photographique, la lumière solaire réduit les ions argent en argent métallique :



Mais dans ce cas la réaction peut s'inverser parce que le réducteur oxydé, Cu^{2+} , ne peut pas s'échapper ; et dès qu'il n'y a plus de lumière il oxyde à nouveau l'argent. Les verres solaires médicaux en verre photochrome nous permettent de lire en lumière atténuée tout en protégeant nos yeux de la forte lumière solaire à l'extérieur. Comme le verre photochrome s'assombrit lorsque le soleil brille mais redevient incolore et transparent au crépuscule, il pourrait réduire la quantité d'énergie nécessaire pour climatiser les maisons et permet de contrôler l'intensité lumineuse dans des structures comme les serres.

QUESTIONS

1. Expliquez pourquoi les images des daguerréotypes pâlisent, pourquoi l'assombrissement des verres solaires photochromes peut s'inverser et pourquoi les images des films photographiques sont permanentes.
2. (a) Ecrivez l'équation ionique globale de la réaction du thiosulfate de sodium aqueux sur le bromure d'argent solide. (b) Commentez les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.
3. Lorsque le prix de l'argent a brusquement augmenté dans les années 1980, on a cherché d'autres métaux pour la photographie. Quels autres métaux peuvent avoir été pris raisonnablement en considération ?
4. Expliquez pourquoi on utilise une lumière rouge atténuée dans les chambres noires des photographes.



Verres solaires photochromes. Ici, un seul verre a été exposé à la lumière ultraviolette.