
LC01 : Chimie et couleur

Amélie Gay et Noé Rabaud

Remarques du jury et commentaires

C'est une nouvelle leçon qui recoupe les leçons "Principe et application de la spectrophotométrie", "Indicateurs colorés acido-basique" et "Colorants et pigments".

Bibliographie

- Physique chimie, 1^{ère} S, édition 2011, Durupthy et Dulaurans,
- Physique chimie, 1^{ère} S, édition 2011, collection Microméga, Le Maréchal,
- La chimie expérimentale, tome 1 : chimie générale, Le Maréchal et Nowak-Leclercq,
- La chimie expérimentales, tome 2 : chimie organique et minérale, Barbe et Le Maréchal.

Prérequis : niveau 1^{ère} S

- Liaison covalente, écriture topologique
- Réaction chimique : réactif limitant, stœchiométrie, notion d'avancement,
- Oxydant, réducteur, couple oxydant/réducteur, réaction d'oxydo-réduction,
- Notion de complexes,
- Acido-basité et pHmètrie,
- Connaissance de quelques groupements organiques.

Table des matières

1	Absorption et absorbance	2
1.1	Absorbance	2
1.2	Loi de Beer Lambert	3
1.3	Spectrophotométrie	3
2	Espèces colorées organiques	4
2.1	Deux types d'espèces : les colorants et les pigments	4
2.2	Synthèse d'un colorants et d'un pigment	5
2.2.1	Synthèse d'un pigment, l'indigo	5
2.2.2	Synthèse d'un colorant, l'hélianthine	5
2.3	Origine de la couleur	6
2.3.1	Structure de la chaîne carbonnée	6
2.3.2	Groupes chromophores et auxochromes	6
3	Influence de l'environnement sur la couleur	6
3.1	Complexation et précipitation	6
3.2	Influence du pH	7
4	Conclusion	8

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons réutiliser vos connaissances sur l'oxydo-réduction, l'acidobasicité, notamment la pHmètrie, l'écriture topologique et les groupements organiques et les réactions chimiques.

Nous avons expliqué au chapitre précédent l'opacité et la transparence des objets par la transmission et par la diffusion des rayonnements lumineux. Nous avons également vu les phénomènes d'absorption et d'émission de photons grâce à la quantification de l'énergie des molécules. Maintenant nous pouvons nous intéresser à quantifier le phénomène d'absorption dans les solutions, puis à la synthèse de molécules colorées pour enfin observer l'influence du milieu sur les molécules colorées.

1 Absorption et absorbance

Dans cette partie, on ne s'intéresse qu'aux espèces en solution : aucun solide ne devra être dans le milieu.

1.1 Absorbance

Pour faire des spectres d'absorption, on dispose d'un spectrophotomètre. Cet appareil fait un balayage sur tout le domaine des longueurs d'onde visibles, λ (400 nm-750 nm) et détecte l'intensité reçue, $I(\lambda)$ pour chaque longueur d'onde.

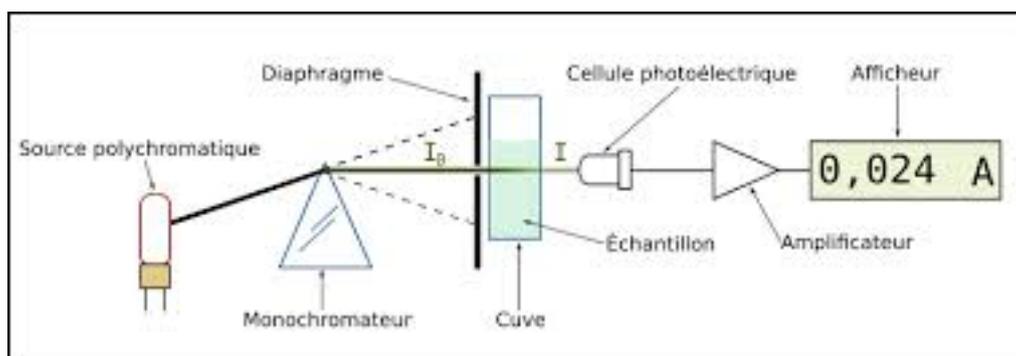


FIGURE 1 – Principe d'un spectrophotomètre.

Expérience : Spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium.

Le permanganate de potassium absorbe les rayonnements verts, nous observons donc la couleur complémentaire, violet.

En connaissant l'intensité de la lumière incidente I_0 , on définit l'absorbance $A(\lambda)$ qui car-

actérise l'absorption d'un rayonnement par un soluté :

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

C'est une grandeur sans dimension.

Propriété : Additivité de l'absorbance. Pour deux espèces colorées 1 et 2 présentes dans la solution, respectivement d'absorbance A_1 et A_2 , l'absorbance vaut :

$$A = A_1 + A_2$$

Les spectrophotomètres usuels ne mesurent pas une absorbance au delà de 3 puisque l'absorption de la lumière par la solution est trop importante.

Transition : L'absorbance dépend certes de la longueur d'onde mais aussi de la concentration en soluté de la solution c'est ce que nous allons voir dans une seconde partie.

1.2 Loi de Beer Lambert

L'absorbance A dépend linéairement de la concentration C en mol L^{-1} et la loi empirique de Beer-Lambert est définie par :

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda).l.C$$

avec l la longueur de la cuve en cm.

$\epsilon(\lambda)$ en $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ est le coefficient d'extinction molaire qui dépend de la longueur d'onde, de l'espèce chimique, de la température et du solvant. Ce coefficient est donc caractéristique d'une espèce dans un milieu donné et ses valeurs sont tabulées.

Hypothèses :

- aucun solide présent dans le milieu
- aucune réaction de l'espèce chimique avec la lumière incidente,
- solution diluée *ie* $C < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Transition : Grâce à cette relation linéaire, on peut aisément doser une espèce chimique colorée dans une solution, de manière imprécise par l'observation ou de manière quantitative grâce au spectrophotomètre.

1.3 Spectrophotométrie

Expérience : Dosage des ions fer dans le vin blanc par l'intermédiaire d'une échelle de teinte.

Nous cherchons à connaître la concentration des ions fer dans le vin blanc en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Dans un premier temps, nous établissons une courbe d'étalonnage en préparant des solutions chlorure de fer (III) de concentration connue par dilution. Nous plaçons 10 mL de ces solutions dans des tubes à essais identiques pour pouvoir comparer la couleur des solutions visuellement. Comme nous voulons mesurer une absorbance alors que la solution est incolore, nous ajoutons du thiocyanate de potassium qui s'associe avec les ions fer(III) pour former un complexe rouge sang. Nous ajoutons également de l'acide sulfurique et de l'eau oxygénée pour être dans les mêmes conditions que dans la solution de vin blanc que nous allons préparer après. Nous obtenons ce que l'on appelle une échelle de teinte.

Enfin, nous préparons le vin en le décolorant sur du noir végétal puisque les espèces colorées ne sont pas celles que l'on veut doser. Nous ajoutons de l'acide sulfurique et de l'eau oxygénée pour oxyder les ions fer(II) en ions fer (III) ainsi que du thiocyanate de potassium. Nous comparons la couleur de cette solution aux autres solutions pour avoir un intervalle de concentration en ions fer dans le vin.

Pour être plus précis, nous utiliserons le spectrophotomètre en traçant d'abord l'absorbance pour se placer à la longueur d'onde où l'absorbance est maximale ; cette procédure limite les incertitudes. Expérimentalement, pour enlever l'influence du solvant et de la cellule sur l'absorbance, nous réalisons un blanc.

Transition : Nous sommes désormais capables de quantifier l'absorption d'une solution. Mais comme nous l'avons vu avec le complexe thiocyanate fer, cela nécessite de créer des espèces chimiques colorées. C'est pourquoi nous allons désormais nous intéresser à la synthèse d'espèces colorées. Dans cette nouvelle partie, nous nous limiterons à la synthèse d'espèce organique.

2 Espèces colorées organiques

À la préhistoire, l'Homme utilisait des espèces colorées organiques minérales tel l'ocre ou le charbon pour faire des fresques minérales.

Depuis l'antiquité, nous savons extraire des espèces colorées des végétaux comme la garance (rouge vif) ou des animaux comme le kermès des teinturiers (rouge écarlate). Ces molécules contenant essentiellement des carbones et des hydrogènes sont des espèces organiques. Cependant leur extraction est longue, laborieuse et très coûteuse.

À partir du XIX^{ème} siècle, les chimistes commencent à synthétiser les espèces colorées jusqu'alors extraites de la nature. Les espèces naturelles sont alors progressivement remplacées par des espèces de synthèse.

2.1 Deux types d'espèces : les colorants et les pigments

Colorant : espèce colorée qui est soluble dans son milieu d'emploi. Le milieu qui les contient bien que coloré reste transparent : phénomène de transmission. Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, alimentaire, ...

Pigment : espèce colorée finement divisée et insoluble dans son milieu d'emploi. Comme ils

sont insolubles, ils apparaissent opaques : phénomène de diffusion. Très souvent sous forme de poudre, les pigments sont utilisés par les artistes peintres et les céramistes ; la peinture est le mélange d'un pigment avec un liant (jaune d'oeuf, huile, ...) qui permet la fixation sur le support.

Le mélange de plusieurs pigments ou colorants absorbent dans tous les domaines où au moins un des pigments ou un des colorants absorbent.

Transition : Maintenant qu'on a vu la différence entre un pigment et un colorant, nous allons synthétiser une espèce de chaque.

2.2 Synthèse d'un colorants et d'un pigment

2.2.1 Synthèse d'un pigment, l'indigo

L'indigo qui est pigment de couleur bleu foncée est utilisé depuis l'antiquité. Il était initialement extrait des feuilles de l'indigotier. Mais la demande croissante de cette couleur a favorisé sa synthèse.

Expérience : Synthèse de l'indigo (présentation d'une filtration sous vide).

Pour obtenir l'indigo, nous introduisons du 2-nitrobenzaldéhyde avec de l'acétone dans un tube à essai. Comme la réaction est exothermique, nous maintenons le tube avec une pince en bois. Nous utilisons de la soude pour activer la réaction : c'est un catalyseur. Le solide obtenu est filtré sous vide et rincé avec de l'eau puis de l'éthanol pour enlever les résidus de nitrobenzaldéhyde.

Pour la teinture des textiles, le milieu d'emploi est l'eau mais il y est insoluble. Nous obtenons un dérivé soluble par une réaction d'oxydo-réduction avec le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). L'étoffe à teindre est trempée dans la solution et laissée sécher à l'air libre pour qu'il retrouve sa forme oxydée.

2.2.2 Synthèse d'un colorant, l'hélianthine

L'hélianthine est un indicateur coloré acido-basique. Nous reviendrons sur cette notion en fin de cours.

Expérience : Synthèse de l'hélianthine (présentation d'une recristallisation).

Pour obtenir l'hélianthine, nous formons d'abord un sel de diazonium à basse température ($T \leq 5^\circ\text{C}$) que nous ajoutons progressivement à une solution de diméthylaniline. De la soude est ensuite ajoutée pour neutraliser le milieu et obtenir la phénolphtaléine sous sa forme basique qui est moins soluble dans l'eau. Une recristallisation est ensuite effectuée pour la purifier et l'extraire grâce à une filtration sous vide.

Cette espèce est soluble dans l'eau ce qui confirme son classement en tant que colorant.

Remarque : L'extraction des colorants naturels de la tomate est une autre possibilité d'expériences.

Transition : On sait synthétiser des espèces colorées organiques, mais qu'est ce qui caractérise ces espèces ?

2.3 Origine de la couleur

2.3.1 Structure de la chaîne carbonnée

Comme nous l'avons déjà vu, les liaisons entre atomes sont assurées par un doublet d'électrons. L'interaction lumière-matière dépend de l'énergie des électrons de la molécule et plus particulièrement de ceux des doubles liaisons, carbone-carbone, carbone-oxygène, *etc.*

Si nous regardons la formule des molécules colorées, nous constatons une alternance régulière de liaisons doubles et de liaisons simples carbone-carbone. On parle de liaisons conjuguées.

Plus la molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, plus la longueur d'onde absorbée est importante.

2.3.2 Groupes chromophores et auxochromes

Les groupes avec des doubles liaisons qui permettent l'absorption de la lumière dans le visible sont appelés des groupes chromophores.

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine visible est dû notamment à la présence de certains groupes auxochromes couplés aux groupes chromophores.

Transition : On a synthétisé des espèces colorées mais est-ce que ces espèces ont une couleur stable par changement de milieu ? Dans cette partie nous étendons de nouveau la leçon à la chimie organique et minérale.

3 Influence de l'environnement sur la couleur

3.1 Complexation et précipitation

Nous allons revenir sur les ions fer(III).

Expérience : Tests caractéristiques du fer(III) avec du thiocyanate de potassium et de la soude.

Avec le thiocyanate de potassium, nous observons une solution rouge sang, couleur utilisée pour la spectrophotométrie. Si nous ajoutons de la soude, nous observons un précipité de couleur

rouille. Ces deux tests constituent des tests caractéristiques des ions fer(III). Nous n'aurions pas pu utiliser le test caractéristique avec de la soude puisque comme on forme un solide, on ne peut plus mesurer l'absorbance.

De nombreux autres tests caractéristiques existent :

- les ions Fe(II) avec de la soude : précipité vert,
- l'eau avec du sulfate de cuivre anhydre : poudre bleue,
- les ions cuivre avec de la soude : précipité bleu,
- les aldéhydes avec la liqueur de Fehling : précipité rouge brique.

Transition : Nous venons de voir que suivant les espèces qu'il y a en solution, on observe différentes couleurs. On peut s'intéresser plus particulièrement à l'influence du pH, ie l'influence de la concentration en ions H_3O^+ dans le milieu.

3.2 Influence du pH

Expérience : Retour sur l'hélianthine en acidifiant ou basifiant le milieu.

En milieu acide, l'hélianthine est rose alors qu'en milieu basique elle est jaune. L'hélianthine est ce qu'on appelle un indicateur coloré acido-basique.

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base qui change de couleur en fonction du pH. L'espèce acide possède une couleur et l'espèce basique une autre couleur. La transition entre les deux espèces est faite dans un domaine de pH appelé zone de virage. Par exemple, pour l'hélianthine, la zone de virage est située entre un pH de 3,1 et un pH de 4,4.

On peut appliquer ce changement de couleur au dosage colorimétrique.

Expérience : Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude.

La quantité d'indicateur coloré dans un dosage doit être la plus faible possible sous peine de doser l'indicateur coloré présent.

On possède d'autres indicateurs colorés acido-basique :

- le rouge de méthyle : de rouge à a jaune (4,8-6,0)
- le bleu de bromothymol : de jaune à bleu (6,0-7,6)
- la phénolphtaléine : de incolore à rose (8,3-10,0)

Désormais il faut savoir choisir l'indicateur coloré en fonction du dosage colorimétrique que l'on fait. Lors d'un dosage pHmétrique, nous observons à l'équivalence un saut de pH. Un indicateur coloré qui convient doit avoir sa zone de virage contenue dans le saut de pH.

Par ailleurs, on peut étendre cette notion d'indicateur coloré aux réactions d'oxydo-réduction (l'ortho-phénanthroline : dosage Fe^{2+} par Ce^{4+}), aux réactions de précipitation (le chromate de potassium : dosage Cl^- par Ag^+).

Parfois, nous ne sommes même pas obligés d'ajouter une espèce au dosage, certaines espèces sont autoindicatrices comme le permanganate de potassium ou l'iode.

4 Conclusion

Nous avons vu dans ce cours que nous étions capable de quantifier l'absorption des espèces en solution et de l'utiliser pour déterminer des concentrations. De plus, nous avons observé l'influence de l'environnement sur les espèces colorées et nous en sommes servis pour faire des tests caractéristiques d'espèce et un dosage colorimétrique. Nous nous constatons que la synthèse d'espèces colorées est non seulement très utile pour l'industrie mais elle est aussi utile pour faire des tests rapides de présence et de concentration d'une espèce dans un milieu.