

LC01 – CHIMIE ET COULEUR

6 janvier 2017

*L'amour, c'est comme la chimie, il faut deux corps pour
avoir une réaction.*

David Dumont & Camille Eloy

ANONYME

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ♣ *Physique-Chimie 1^{ère} S*, **Dulaurans, Durup-** → Très riche : absorption, absorbance, Beer-Lambert, dosage du Dakin, manip du I_2 dans différents solvants, chou rouge.
thy, Hachette
- ♣ *Physique-Chimie 1^{ère} S*, **JFLM**, Microméga → Colorant, pigments.
- ♣ *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et* → Manips synthèse de l'indigo (p136) et extraction des colorants de la tomate par chromatographie sur colonne (p145).
minérale, **Barbe, JFLM**
- ♣ *Physique-Chimie 1^{ère} S*, **Prévost, Richoux**, → Extraction des colorants de la tomate par chromatographie sur colonne (p98).
Collection Sirius
- ♣ *La chimie générale*, **JFLM** → Manip du chou rouge (p147).
- ♣ *BUP 987 Vol. 109 Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de Bromophénol*, **J. PIARD, J-P. PLACIAL-MARZIN et C. DORÉ** → Influence de la longueur de la cuve.

Prérequis

- Synthèse additive/soustractive de la lumière,
- Spectre d'absorption/en transmission.

Expériences

- ☞ Spectre d'absorption du Dakin,
- ☞ Influence de l'épaisseur de la solution sur la couleur,
- ☞ Dosage du Dakin par étalonnage spectrophotométrique,
- ☞ Extraction des colorants de la tomate,
- ☞ Synthèse de l'indigo,
- ☞ Solvant sur diode,
- ☞ Échelle de teinte avec colorant extrait du chou rouge.

Table des matières

1	Caractérisation de la couleur d'une solution	2
1.1	Absorption et absorbance	2
1.2	Loi de Beer-lambert	3
1.3	Application aux dosages	4
2	Origines chimiques de la couleur	4
2.1	Colorants et pigments	4
2.2	Synthèse et extraction	4
2.3	Structure des molécules colorées	5
3	Influence des paramètres externes	5
3.1	Solvant	5
3.2	pH	6
3.3	Température <i>en bonus</i>	6

Introduction

Rédacteur en manque d'imagination...

Objectif : Comprendre les origines et comment analyser les couleurs. Savoir utiliser ces propriétés pour analyser une solution.

1 Caractérisation de la couleur d'une solution

1.1 Absorption et absorbance

Hachette 1^{ère}S

La couleur d'un liquide ou solution et d'un solide s'explique différemment. On ne s'intéresse ici qu'aux solutions. La couleur d'une solution provient de la façon dont elle absorbe la lumière. La lumière naturelle est dite blanche et contient en réalité toutes les couleurs allant du bleu au rouge. La lumière qui n'est pas absorbée par la solution est transmise, et c'est ce que notre œil voit. Ainsi, si nous voyons une solution de Dakin rose, c'est que le Dakin transmet le rose mais absorbe les autres couleurs, en particulier la couleur dite *complémentaire* au rose, i.e le vert, comme le précise la FIGURE 1.

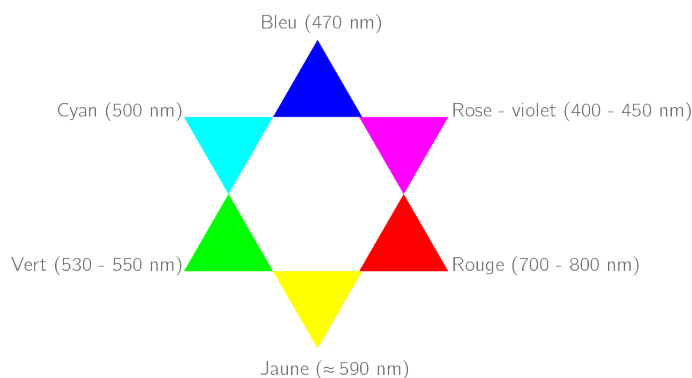


Fig. 1 Étoile des couleurs complémentaires. La solution de Dakin étant rose, elle absorbe donc principalement la couleur complémentaire du rose, qui est celle lui faisant face sur l'étoile ci dessus : le Dakin absorbe donc principalement le vert.

Afin de caractériser l'absorption, on définit *l'absorbance* A :

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

avec I_0 l'intensité lumineuse de référence et I l'intensité transmise par la solution. Cette mesure s'effectue avec un spectrophotomètre. Le principe est le suivant : une source lumineuse de longueur d'onde ajustable éclaire une cuve contenant la solution à étudier. Un photodétecteur mesure l'intensité transmise par la solution. Afin de s'affranchir de l'absorption du solvant, un étalonnage avec du solvant pur est nécessaire et détermine I_0 .

Spectre d'absorption du Dakin

 Hachette 1^{ère}S

 3min

Tout est dans le titre ! Le spectre d'absorption du Dakin est mesuré avec le spectrophotomètre. Vérifier que le pic d'absorption est dans le vert.



Brancher le spectrophotomètre puis lancer le logiciel sans allumer l'appareil. Le logiciel doit démarrer lui-même le spectrophotomètre.

Un peu d'histoire...

C'est au cours de la Première Guerre Mondiale que le Dakin a été mis au point par *Henry Drysdale Dakin* un chimiste britannique vivant au États-Unis avec l'aide d'un chirurgien français prénommé *Alexis Carrel*. Le Dakin n'est pas irritant à l'usage contrairement à la Bétadine. (voir Wikipédia)

1.2 Loi de Beer-lambert

Hachette 1^{ère}S

Quels sont les paramètres influençant l'absorbance d'une solution ? Le Dakin contient du permanganate de potassium KMnO_4 ce qui lui donne sa couleur rose. À l'aide des manip qualitatives suivantes on montre que la couleur du KMnO_4 (et donc du Dakin) dépend de la concentration du produit et de la profondeur de l'échantillon. Pour ce deuxième aspect, on utilisera du bleu de bromophénol plutôt que du permanganate de potassium. Pourquoi ? Parce que.

Manip qualitative : influence de la concentration

🔗 Le fruit de notre imagination débordante, Vol. 2, p. 666

⌚ 30s

On place sur la paillasse plusieurs tubes à essai contenant des solutions de KMnO_4 en concentration variable. On observe alors que la coloration s'atténue avec la concentration. C'est ce qu'on appelle une échelle de teinte. Badass^a.

a. Une alternative à cette expérience d'un rose pouvant être irritant, est à chercher plus loin vers le sud, en suivant le Rhône. Le protocole précédent reste valable, il suffit d'y remplacer le permanganate de potassium par du pastis. Pour les concentrations de l'échelle de teinte, on pourra préférer le doigt.L^{-1} à la sempiternelle mol.L^{-1} . On remplace alors le rose agaçant par un jaune anisé des plus reposant.

Manip qualitative : profondeur de la cuve

🔗 BUP 987 Vol. 109 *Questionnement sur la perception des couleurs...*

⌚ 30s

Le Bleu de Bromophénol (BBP) est un indicateur couramment utilisé en chimie. Dans un tampon de $\text{pH} = 3$ (Tampon acétate), on constate que sa couleur dépend fortement de l'épaisseur de la solution. Le plus visuel est d'utiliser un récipient rectangulaire ou une boîte de pétri : une faible épaisseur de solution semble verte tandis qu'une forte épaisseur apparaît rouge.

Mais que se passe-t-il sacrebleu ? Le BBP apparaît jaune sous sa forme acide ($\text{pH} < 3.0$, absorbe le bleu), et bleu sous sa forme basique ($\text{pH} > 4.6$, absorbe le jaune). Ici, pour un pH de 3.0, la solution absorbe donc majoritairement le jaune et bleu, et de manière résiduelle le vert. Elle est cependant transparente pour le rouge. Ainsi, pour une forte épaisseur le vert est fortement absorbé et il ne reste que le rouge. Pour une faible épaisseur, la solution n'absorbe le vert que faiblement, elle nous semble alors verte car notre œil est plus sensible au vert qu'au rouge.

On en déduit la loi de Beer-Lambert qui donne :

$$A = \varepsilon lc,$$

avec ε le coefficient d'extinction molaire, dépendant des espèces chimiques en solution, en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, l la longueur de la cuve en cm et c la concentration molaire en l'espèce chimique étudiée.

L'absorbance A est une grandeur additive donc si on a plusieurs espèces colorées i alors $A = \sum_i \varepsilon_i l c_i$.


Domaine de validité :

- ε dépend de la longueur d'onde, de la température et de l'espèce chimique,
- il ne doit pas y avoir de solides dans la solution,
- pas de réaction avec la lumière,
- les solutions doivent être diluées, en général $c < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.


1.3 Application aux dosages

Dosage du MnO_4^- dans le Dakin par étalonnage spectrophotométrique

 Hachette p81

 5min

On réalise en préparation une échelle de teinte de permanganate de potassium KMnO_4 pour laquelle on mesure l'absorbance. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance A évolue linéairement avec la concentration molaire c en KMnO_4 ce qui constitue notre droite d'étalonnage. En reportant sur cette droite la mesure de l'absorbance du Dakin, on calcule la concentration en KMnO_4 du Dakin.

 *On a uniquement considéré jusqu'à présent des solutions, mais il existe également des solides colorés. Il est ainsi nécessaire d'étudier l'origine de la couleur puisque l'on sait maintenant la caractériser.*

2 Origines chimiques de la couleur

2.1 Colorants et pigments

Microméga 1^{ère}S

On distingue deux types d'espèces colorées :

- **Colorant** : espèce soluble dans le solvant utilisé. Le solvant seul est transparent. La coloration de la solution {solvant + colorant} est due à l'absorption/transmission de la lumière par le colorant. La couleur observée correspond à la lumière qui est transmise par le colorant,
- **Pigment** : espèce insoluble dans le solvant utilisé et opaque. La coloration de l'ensemble {solvant + pigment} s'explique par la diffusion de la lumière non absorbée par le pigment.

2.2 Synthèse et extraction

Les couleurs naturelles sont très variées et résultent de la présence de colorants ou de pigments. Il est possible d'extraire ces colorants de produits naturels comme la tomate.

Extraction des colorants de la tomate par chromatographie sur colonne

 JFLM 2 p145


 8min

L'extraction des colorants de la tomate dans le pentane est réalisée en préparation. Seule l'extraction sur colonne des deux colorants est faite en direct. Si le temps le permet, on peut aussi faire une CCM pour montrer qu'on a bien du lycopène (rouge) et du β -carotène (orange).

La demande en pigments ou colorants est parfois forte et leur extraction ne permet pas toujours de répondre aux besoins. On est capable de synthétiser certains pigments comme l'indigo qui très largement utilisé pour la coloration des jeans.

Synthèse de l'indigo

 JFLM 2 p136

 5min

La synthèse est faite en direct avec un seul filtrage sur fritté. La coloration du coton ne peut pas se faire car le labo ne dispose pas d'un produit indispensable (lequel?).

Pour la culture...

L'indigo est historiquement extrait de l'indigotier, une plante cultivée en Afrique et en Asie mais aussi d'une plante européenne appelée *Pastel des teinturiers*. L'indigo synthétique fut produit à partir de la fin du 19^e siècle.

2.3 Structure des molécules colorées

Hachette 1^{ère}S

Intéressons nous à la structure des molécules colorées. La FIGURE 2 reporte la structure moléculaire du β -carotène et du lycopène précédemment extraits de la tomate ainsi que de l'indigo synthétisé.

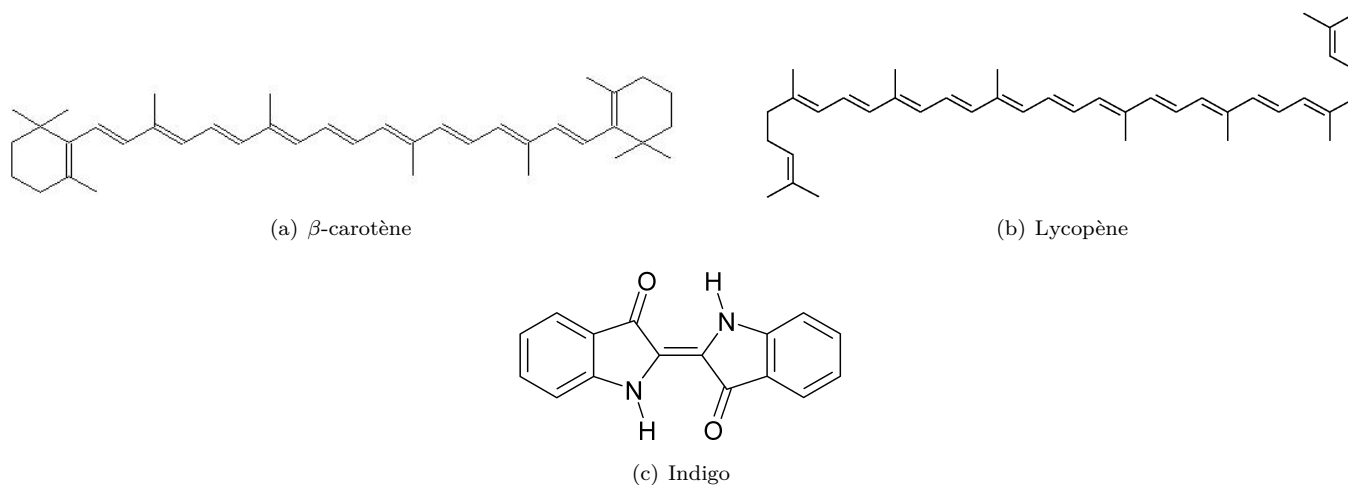


Fig. 2 Structure moléculaire des trois espèces colorées extraites ou synthétisées précédemment.

Force est de constater que ces molécules sont de longues chaînes carbonées où s'alternent les liaisons simples et doubles : ce sont des *liaisons conjuguées*. Plus largement, les molécules sont colorées si elles sont porteuses de liaisons conjuguées où les électrons des liaisons π peuvent être fortement délocalisés. Ces électrons peuvent alors réagir avec le champ électromagnétique, et absorber la lumière. Plus il y a de liaisons conjuguées, plus l'énergie nécessaire à l'excitation des électrons délocalisés est faible, la longueur d'onde d'absorption est donc plus élevée.

Les substituants de ces liaisons conjuguées jouent également un rôle primordial dans la couleur finale de l'espèce. Il existe différents types de groupes parmi lesquels on retrouve :

- les groupes chromophores : groupes responsables de l'absorption de la lumière.

Exemples



- les groupes auxochromes : groupes ionisables déplaçant l'absorption.

Exemples



⚡ La couleur d'une espèce peut donc s'expliquer par sa structure moléculaire. Mais existe-il des facteurs externes permettant de modifier cette couleur ? Ou la couleur est-elle propre à la molécule ?

3 Influence des paramètres externes

3.1 Solvant

☕ Influence du solvant sur la coloration

🔍 Hachette p64

⌚ 2min

Le diiode I_2 adopte une coloration différente dans l'éthanol, l'eau, le cyclohexane et l'acétone. Le diiode est un composé apolaire, de couleur violette. Dans le cyclohexane, lui-même apolaire, il garde sa couleur violette. Par contre, le diiode interagit avec les solvants polaires en délocalisant ses électrons. Il a alors une structure plus proche de I_3^- , qui est brun.

3.2 pH

Le pH de la solution est un facteur important dans le sens où les espèces colorées peuvent être des espèces acido-basiques dont l'acide et la base ont des couleurs distinctes. Dans ce cas, suivant la valeur du pH, la forme acide ou basique est majoritaire et impose sa couleur. Le chou rouge contient des anthocyanes qui, suivant le pH, adoptent l'une de leurs quatre formes (cation flavylium (*rouge*), base quinonique (*bleu-mauve*), base carbinol (*incolore*) et chalcone (*jaune clair*)). La forme majoritaire impose sa couleur ; la large gamme de couleur est due à la grande variété d'espèces colorées du chou rouge.

☛ Extraction des colorants du chou rouge

🔪 Hachette p64 ou JFLM 1 p147

⌚ 5min

L'extraction par distillation est commencée en direct mais la suite est réalisée avec un bouillon obtenu en préparation. Une échelle de pH est également réalisée en préparation. On prendra 10 mL d'eau distillée pour la solution neutre. Un même volume de bouillon de chou rouge est versé dans chacun des tubes à essai de l'échelle de pH : l'échelle de teinte observée s'étend du rouge au jaune en passant par le bleu.

Ces changements de couleur pour des solutions de pH différent sont largement utilisés pour détecter l'équivalence lors d'un dosage pH-métrique. Pour ce faire, on utilise des *indicateurs colorés*, c'est-à-dire des espèces colorées changeant de couleur suivant le pH de l'environnement. Le domaine de pH sur lequel ces espèces changent de couleur est prénommé *zone de virage*. Lors d'un dosage pH-métrique, la zone de virage de l'indicateur coloré doit se trouver au milieu du saut de pH comme illustré par la FIGURE 3. De cette manière, le changement de couleur aura lieu à l'équivalence.

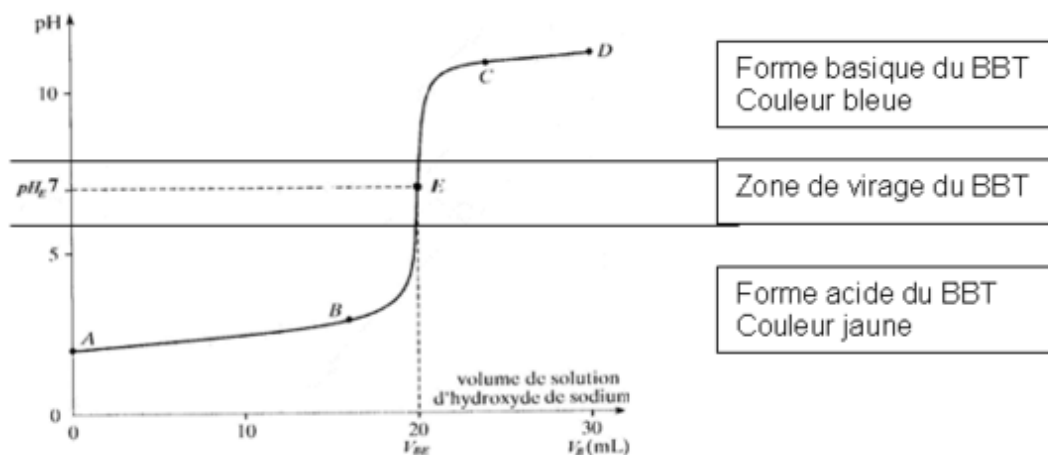


Fig. 3 Illustration de l'utilisation d'indicateurs colorés en pH-métrie. La zone de virage de l'indicateur coloré doit se trouver au milieu du saut de pH de sorte à ce que le changement de couleur ait lieu à l'équivalence.

3.3 Température *en bonus*

La température influe également sur la couleur d'une espèce chimique. Le chauffage de l'ocre en est un bon exemple. L'ocre passe de jaune à rouge. L'ocre est un oxyde de fer hydraté si il est jaune et déshydraté si il est rouge. Le chauffage permet la déshydratation et provoque ainsi le changement de couleur susmentionné. (Fallait le placer celui-là!!)

Conclusions

La Nature et la chimie regorgent de couleurs variées, plus ou moins vives et qui ont souvent des intérêts particuliers (ex : les couleurs vives de certaines plantes servent à attirer les insectes et autres oiseaux pour favoriser la dispersion du pollen). Ces couleurs peuvent être caractérisées quantitativement par des mesures d'absorbance en ce qui concerne les solutions. Grâce à la loi de Beer-Lambert, il est ensuite possible d'estimer les concentrations en espèces colorées. La couleur d'une espèce est due aux pigments ou aux colorants, qui peuvent être extraits ou synthétisés. Ce sont des molécules possédant de longues liaisons délocalisées absorbant une partie de la lumière. Nonobstant, la couleur dépend de divers paramètres comme le solvant utilisé, le pH du milieu ou même la température. La couleur d'une solution est donc une source précieuse d'indications sur la solution elle-même.

En appliquant des méthodes similaires en sortant du domaine visible, dans les infrarouges (IR) par exemple, on peut également obtenir des informations sur les molécules et leur structure en mesurant leur spectre d'absorption.