

LC01 : Chimie et couleur

Binôme n°14

Noms des élèves : -Dollinger Clément
-Fry Benjamin
-Celindano Christophe

La leçon :

En bleu : ce qui est dit

En noir : ce qui est écrit

En vert : Des remarques faites par le correcteur

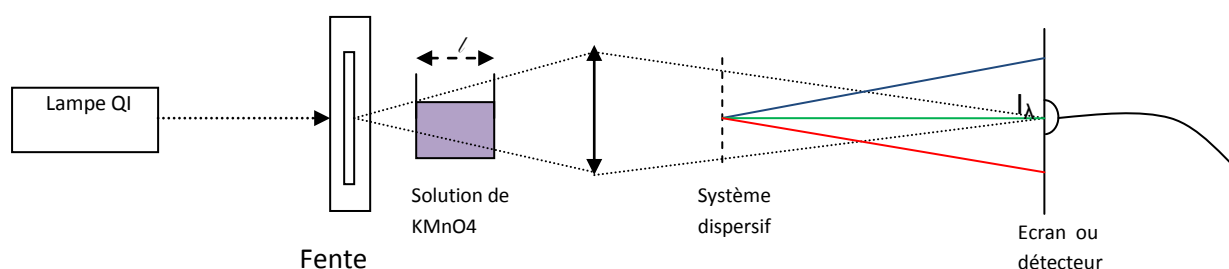
Prérequis : Equilibre acido-basique
Notion de spectroscopie
Synthèses additive et soustractive
Molécule conjuguées en chimie organique

Intro : La chimie des couleurs fait parti des toutes premières formes de chimie. On a très tôt avec l'art et l'écriture chercher à imprimer des couleurs sur les objets.

Comment utiliser les propriétés physiques et chimiques pour obtenir des informations sur la chimie ? Comment obtenir et utiliser une substance colorée (jean lavable à la machine qui ne déteint pas)?

1/ Propriétés physiques des substances colorées

1) Expérience préliminaire (permanganate un peu compliqué faire plutôt le sirop de menthe dans un bup)



Observation du spectre d'une solution colorée de MnO4-

La solution est rose la couleur absorbée est la couleur complémentaire : le vert. La couleur ressentie n'est pas la couleur vraie mais la synthèse soustractive de la lumière blanche moins le vert ; autrement dit c'est une information créée dans notre cerveau.

Une solution se comporte comme un filtre absorbe dans une bande de longueur d'onde

On tourne la cuve et on remarque que plus de lumière est absorbée.

Même principe dans le spectro mais on remplace l'écran par un détecteur et on va pouvoir faire des mesures quantitatives : pour cela on définit la grandeur physique pertinente pour décrire les substances colorées : l'absorbance <= ne pas utiliser le mot avant ce moment là !

2) Absorbance (on peut commencer par définir la transmittance plus intuitive)

$$\text{Définition : } A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_\lambda}$$

Remarque sur les unités

Définition de I_0 => nécessité d'une référence

3) Facteurs d'influence

De quoi dépend A ?

- de la longueur d'onde : Tracé du spectre du permanganate (à remplacer par le sirop de menthe)
- de la longueur de la cuve : A croit quand l croit (on pourrait montrer qu'ils sont proportionnels) Retour sure l'expérience quand on avait tourné la cuve

(L'influence de l'épaisseur traversée se voit aussi sur les fioles jaugées entre le tube et le réservoir.)

- Influence de c

Observation de l'échelle de teinte à l'œil nu: A croit quand C croit

On montre le réseau de spectre et on explique l'intérêt de se placer au max puis on montre la droite d'étalonnage

Si l'espèce colorée est suffisamment diluée $A \propto c$

Chouette ! Ca y est on est remonté à une grandeur chimique.

- Loi de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

ϵ_λ en L/mol/cm = coefficient d'extinction molaire

l en cm

c en mol/L

A(λ) sans unité

(Dans les livre de lycée on utilise le coefficient d'absorption molaire : extinction = absorption+diffusion)

Rqs :

- la loi est additive : pour deux espèces colorées

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda 1} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{\lambda 2} \cdot l \cdot c_2$$

– $\varepsilon_{\text{permanganate}} \sim 10^5$ (On pourrait calculer l'ordre de grandeur avec la courbe ?)

$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})} \sim 30$ => ordres de grandeur très différents => grande variété d'espèces colorées et donc différentes origines pour l'absorption

Loi très utile ! On va pouvoir faire des suivis cinétiques, déterminer des pKas et c'est une méthode non destructive

4° Application au dosage spectrophotométrique (à remplacer par le dosage du colorant dans le sirop de menthe)

Dosage par étalonnage des ions permanganate présent dans le dakin

$$A = bc + a$$

$$C = (A - a) / b = \bar{c}$$

Concentration attendue $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: Ça marche assez bien !

Pratique par exemple pour savoir si la solution se dégrade (en solution, MnO_4^- est souvent instable... les concentrations de solutions un peu vieilles ne sont pas très fiables)

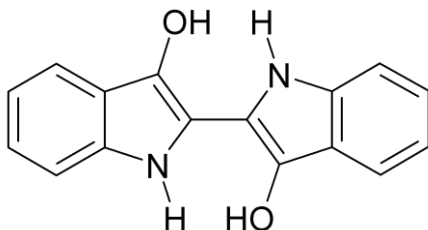
II/ facteur chimiques influençant la couleur

1) Couleur des molécules organique

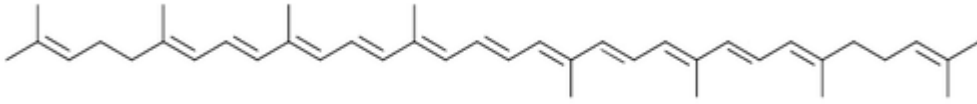
Comprendre pourquoi certaines molécules absorbent la lumière et pas d'autres est souvent compliqué et nécessite des arguments qui dépassent le cadre de la leçon. Mais dans le cas des molécules organiques on va pouvoir faire des observations intéressantes

Transparent montrant quelques espèces organique colorées :

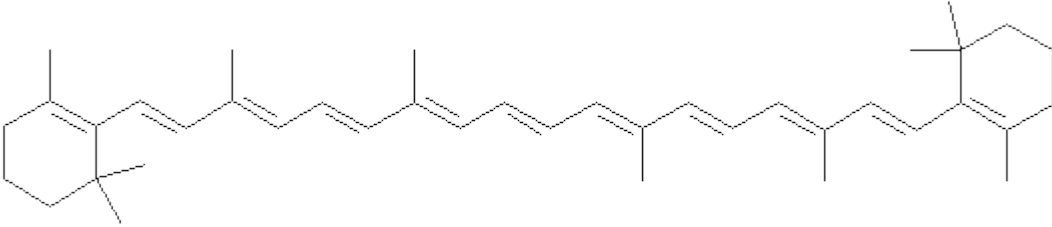
Indigo



Lycopene (tomate)



β -carotène



⇒ On remarque qu'elles sont très conjuguées

On appelle chromophore un groupement d'atome qui comporte des doubles liaisons conjuguées => c'est lui qui est à l'origine de l'absorption de la lumière dans les molécules organiques

2) Le solvant (Peut-être à enlever)

12+éthanol
Brun

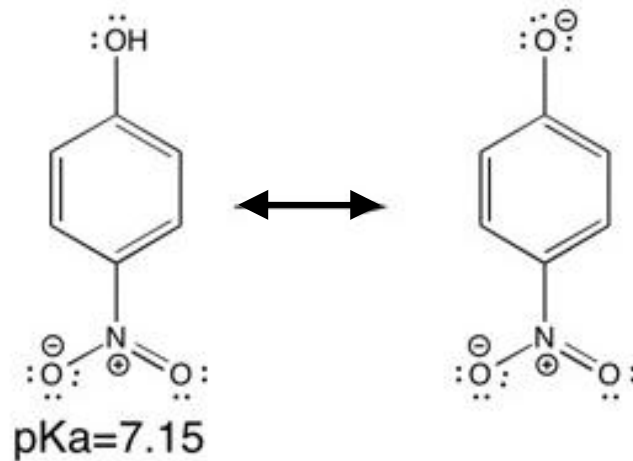
12 +cyclohexane
violet

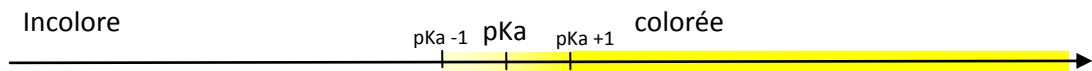
La couleur dépend parfois du Solvant : solvatochromie

3) Le pH (peut être à faire avec la phénolphtaléine)

Exemple nitrophénol
En milieu acide

en milieu basique





Commenter le diagramme de prédominance

=> application aux indicateurs colorés et dosage colorimétrique (Zone de virage zone à éviter dans les dosages acide base)

Indicateur de pH : molécule de chou rouge => manip' (c'est très joli et ça marche bien : à faire !)

Chou rouge = molécule complexe à plusieurs pKa : objectif connaître le pH

=> Papiers pH : mélange de plusieurs couples acide/base colorées

III/ Obtention et utilisation d'une espèce colorée

1) définition

Colorant : l'espèce colorée est soluble dans le milieu qu'elle colore.

Pigment : l'espèce colorée est non soluble dans le milieu qu'elle colore. (Intérêt : la couleur ne dépend pas du solvant)

-méthode d'obtention

- par extraction (chou rouge, thé, fruit rouge, minéraux, métaux)(décoction, infusion, broyage)

-Obtention par synthèse

2) synthèse de l'indigo

Manip' Maréchal ou 400 manip' JP Bayle

Historiquement : pratiquement la seule teinture bleu pour les tissus (les autres sont encore plus chères et rares)

Obtenu par extraction de l'indigotier, importé d'Asie (en Europe on avait seulement le bleu pastel)

Procédé de synthèse réalisé par Baeyer en 1880 prix Nobel en 1905

Equation bilan sur transparent (Le mécanisme complet est dans les 400 manip's de JP Bayle)

Commentaire sur la conjugaison deux molécules incolores faiblement conjuguées donnent un pigment très coloré ($\epsilon_{\lambda_{max}} = 10^5$)

Observation du pigment insoluble

Commentaire sur les conditions expérimentales pas optimales rendement faible $\approx 40\%$

4) Teinture d'un textile

Nécessité de solubiliser l'indigo pour le faire pénétrer dans les fibres (rincer le coton trempé dans l'indigo si temps) On l'oxyde en Leuco-indigo par les ions dithionites.

Réaction sur transparent

Remarque l'oxydation brise la conjugaison : le leuco-indigo est faiblement coloré.

Manip' rapide dans le maréchal plus détaillée dans le 400 manip'

Il faut avoir lancé le chauffage au milieu de la leçon : c'est chaud d'y penser !

Réaction de solubilisation : on imbibe le coton de leuco-indigo, on le fait s'oxyder à l'air libre puis on le rince à l'eau et on observe que le pigment est resté fixé aux fibres

Questions :

D'où viennent les maxima locaux d'absorbance dans le spectre de MnO_4^- ?

Ils sont dus aux états vibrationnels autour des niveaux d.

On ne les voit pas pour les molécules organiques parce qu'elles ont trop de degrés de liberté : les états vibrationnels sont très nombreux et très proches en énergie : on ne les résout pas à T ambiante.

Pourquoi prendre $\lambda_{max}=524$ nm ?

C'est là qu'on a la meilleure précision sur la concentration.

De quoi dépend ϵ_λ ?

De la température, de l'éclairement (photochromisme), du solvant ...

Faut-il fixer b à 0 ?

Oui cela correspond mieux à la réalité.

Faut-il éviter la zone de virage ?

Oui en colorimétrie car on veut un changement net de couleur pour déterminer avec précision le volume équivalent. Mais ça peut être utile de s'y placer par exemple si on veut mesurer une constante d'équilibre et avoir simultanément la présence des deux espèces du couple A-B.

D'où viennent les écarts d'ordre de grandeur pour ϵ_λ ?

Molécules organiques = transition $\pi \rightarrow \pi^$ permise par les règles de sélection et grande délocalisation => grande force d'oscillateur.*

MnO_4^- transfert de charge ligand \rightarrow métal $\sigma^ \rightarrow d$ permise par les règles de sélection*

Cu^{2+} = complexation : transition $d \rightarrow d$ interdite par les règles de sélection de Laporte

Donner des exemples d'autres pigments bleus ?

Bleu de Prusse (transfert de charge métal-métal Fe II/Fe III : rare !), bleu de patenté, bleu pastel, Lapis Azulis, azurite => tous sont très chers !


Quelles sont les lampes dans le spectro ?

*Il y en a 2 : une lampe à filament tungstène-halogène pour le visible
Lampe à décharge au deutérium pour l'UV.
Lampe xénon pour l'UV visible simultanément.*

Quelles sont les différences entre le montage présenté et la composition du spectro ?

Montage plus compact avec des miroirs. La solution est placée après la fente de sortie du monochromateur.

Comment montrer que plus c'est conjugué plus c'est colorée ?

Si on ajoute un motif un a un les groupements  à une molécule d'éthène on voit que le pic d'absorption du chromophore initialement dans l'UV subit un effet bathochrome et hyperchrome passe dans le visible.

Comment expliquer ça ?

Par la théorie de Huckel.


Quels sont les orbitales de I_2 responsables de l'absorption ?

C'est la transition $\pi^ \rightarrow \sigma_z$*

Comment expliquer le changement de couleur avec le solvant ?

Dans le cyclohexane, solvant aprotique apolaire, la diode prend sa couleur rose naturelle associée à la transition évoquée précédemment : le solvant n'interagit pas avec la structure électronique de la molécule. Dans l'éthanol, solvant polaire protique, le solvant interagit avec la molécule très polarisable et modifie donc l'écart entre les niveaux d'énergie considérés.

Remarques générales :

- Important de faire une leçon transverse avec un peu d'orga
- le contenu est bien mais certaines manip' sont trop compliquées 
- Certaines expériences choisies amènent des questions difficiles et ne sont pas évidentes à interpréter avec des arguments simples au niveau lycée ; éviter les molécules inorganiques => voir proposition dans la leçon **en vert**.
- L'influence du solvant est compliquée et à la limite du programme plutôt faire un titrage colorimétrique ?
- On peu utiliser specamp
- Ouverture sur les cristaux liquides et les led blanche

Autres propositions de manip' :

- Synthèse et utilisation de la phénolphtaléine Barbe p136
- Photochrome BUP 947

- Extraction de pigment : chlorophylle ou lycopène <= épinard ou tomate dans le dichlorométhane
- iodation de la propanone dans un BUP

Bibliographie :

- Le maréchal d'orga
- Le maréchal chimie générale
- 400 manip de chimie organique JP Bayle
- Manuel de première Hachette et Nathan

Fiche de préparation de leçon de chimie

Séance labo du 17 /11/2014

En préparation pour la leçon date 21 / 11/ 2014

titre et numéro :LC01 Chimie et couleur

Binôme n°14

Noms des élèves : -Dollinger Clément
-Fry Benjamin
-Celindano Christophe

- Expérience n°1 : Couleur, conjugaison, solvant
 - Références bibliographiques : (titre de l'ouvrage-année de parution- auteurs-pages)
-aucunes
 - Produits chimiques : (quantité pour une expérience)
 - 4-nitrophénol (une spatule)
 - HCl 0,1M
 - NaOH 0,1M
 - cristaux de diode une pointe de spatule
 - éthanal qq mL
 - cyclohexane qq mL
 - Verrerie :
 - 3 Tube à essai et support
 - 2 Becher 50 mL

- Matériel (hors verrerie)
 -
 -
 -
- Expérience n°2 : Dosage par étalonnage des ions permanganates dans le Dakin
 - Références bibliographiques :

JP Bayle « Chimie des solutions »
Livre de 1ereS Hachette 2011 p81
 - Produits chimiques :
 - Dakin
 - Solution de permanganate de potassium à $2 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-2}$
 -
 - Verrerie :
 - 10aine de cuves
 - 6 fioles jaugées de 100 mL
 -
 - pipette jaugé de 1, 10, 20, 50 mL
 - Matériel :
 - 1spectro
 - Une lampe QI
 - une fente
 - un boy
 - un PVD
 - un écran
 - une cuve rectangulaire
 - une lentille de focal 1m
- Expérience n°3 : Indicateur coloré
 - Références bibliographiques :

Maréchal de chimie générale p 147
 - Produits chimiques :
 - Chou rouge
 - Soude 5M
 - HCl 5M
 - Solution tampon incolore de pH 4,7 et 10

- Verrerie :
 - 1 filtre
 - 1 entonnoir
 - 1 Becher 250 mL
 - pipettes plastiques
 - 10 tubes à essais avec support

- Matériel :
 - Dispositif de chauffage
 - pHmètre (avec solution étalon)
 -

- Expérience n°4 : Synthèse de l'indigo
 - Références bibliographiques :
Maréchal de chimie organique p137
 - Produits chimiques :
 - 2-nitrobenzaldéhyde 3,3 mol
 - Acétone
 - soude 1M
 - éthanol absolu
 - une pastille d'hydroxyde de sodium
 - carborundum
 - dithionite de sodium 0,5 g
 - indigo solide 0,2g

 - Verrerie :
 - 1 éprouvette graduée 10 mL
 - 1 pipette
 - 4 tube à essai
 - 1 filtre frité
 - une fiole à vide 1 erlenmeyer de 100 mL

 - Matériel :
 - Dispositif de chauffage
 - Une pince en métal
 - un morceau de coton