

EC25 - Couleurs

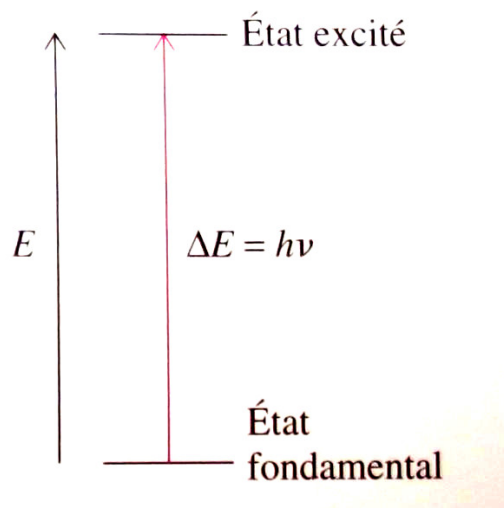
Introduction

La couleur joue un rôle important en chimie. Elle a longtemps servi d'indicateur d'un certain nombre de phénomènes chimiques dont les causes microscopiques n'étaient pas perceptibles. Elle continue à être utilisée dans ce cadre dans l'enseignement où elle a un aspect pédagogique important. C'est d'ailleurs ce dont on va parler dans la partie pédagogique en s'intéressant à son usage au collège [1].

La couleur a également été une source d'intérêt pour les chimistes autant pour comprendre son origine que pour son utilisation [2].

La couleur que l'on perçoit d'une substance chimique est liée au rayonnement électromagnétique qu'elle renvoie, essentiellement par réflexion diffuse. Parmi les couleurs qui composent le spectre de la lumière qui l'éclaire, la substance chimique en absorbe certaines. La substance renvoie alors un spectre modifié aboutissant à la perception d'une couleur par synthèse soustractive.

Les rayonnements électromagnétiques qu'une substance absorbe dépendent de la quantification des niveaux d'énergie de ses électrons et donc de la structure de la substance. Chaque longueur d'onde du spectre qui est absorbée correspond alors à une transition électronique, la fréquence de l'onde absorbée étant liée à l'énergie de la transition :



Pour que la substance apparaisse colorée, il faut donc qu'elle absorbe des rayonnements qui correspondent à des longueurs d'onde du spectre visible par l'œil humain (entre 400 nm et 700 nm environ) ¹. C'est le cas de certains ions de métaux de transition par exemple ou de composés organiques particuliers comme on le verra dans la partie post-bac.

De nombreux facteurs peuvent influencer la couleur d'une substance :

- la présence de groupes chromophores sur la molécule (double liaison, carbonyle) ² ;
- le solvant (effet solvochrome) ;
- le pH ;
- les ligands du complexe ;
- le degré d'oxydation ;
- (la température).

¹ Sinon la substance paraîtra blanche ou transparente [3].

² Groupes auxochromes. L'effet est dit *batochrome* si la longueur d'onde de l'absorption est décalée vers l'infrarouge, *hypsochrome* si elle est décalée vers l'ultra-violet [1,4].

Pour finir, on peut citer les nombreuses applications de la couleur en chimie analytique (dont certaines seront reprises dans la suite de l'exposé) :

- tests d'identification de substances ;
- indicateurs colorés (chromatographie, titrage) ;
- titrage par étalonnage spectrophotométrique (loi de Beer-Lambert) ;
- spectroscopie UV-visible.

Partie post-bac : Spectroscopie UV-visible

Les prérequis sont :

- quantification de l'énergie ;
- orbitales atomiques et moléculaires ;
- orbitales de fragments.

Orbitales moléculaires et diagrammes d'énergie

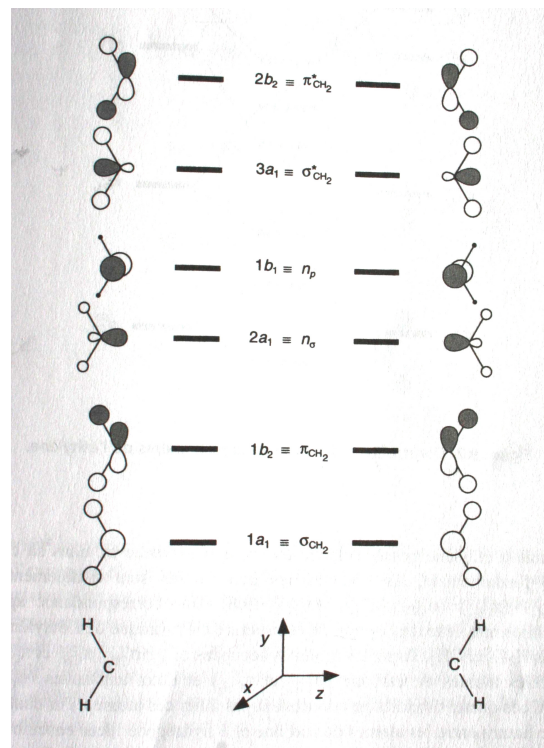
Afin de comprendre ou de prédire les écarts d'énergies entre niveaux électroniques dans une molécule, et donc de déterminer les longueurs d'ondes qui pourront être absorbées, il faut déterminer les énergies des orbitales moléculaires de la molécule.

En considérant que chaque orbitale moléculaire du système est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA), on peut déterminer facilement les orbitales moléculaires de molécules diatomiques, puis s'en servir comme fragments pour obtenir les OM de molécules plus grosses [5].

Exemple 1

OM et structure de l'éthylène [5].

On considère deux fragments CH_3 (eux-mêmes élaborés à partir d'un fragment H_2 et d'un C).



Normalement, toutes les OM de fragments ayant la même symétrie vont interagir entre elles pour former de nouvelles OM (les a_1 entre elles et les b_2 entre elles, la b_1 est seule ³) mais on simplifie en ne faisant interagir que les OM de même énergie (interactions principales sauf si elles sont proches en énergie).

On obtient le diagramme suivant :

avec les OM correspondantes :

Du fait de leur bon recouvrement, les liaisons liantes σ sont très stabilisées et les anti-liantes σ^* sont très déstabilisées. Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ correspondent donc à un écart d'énergie important et donc une longueur d'onde d'absorption faible ($< 200 \text{ nm}$) donc dans l'ultra-violet.

Pour les liaisons π les énergies de la liante et de l'anti-liante sont plus proches et donc plus susceptibles de correspondre à des longueurs d'ondes d'absorption dans le visible. C'est donc à celles-ci qu'on va s'intéresser.

³ Le groupe de symétrie des fragments et de la molécule est C_{2v} [4].

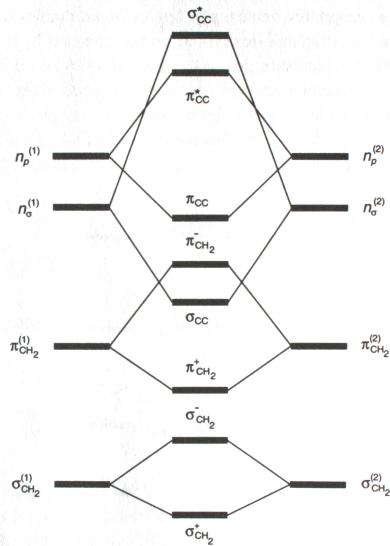
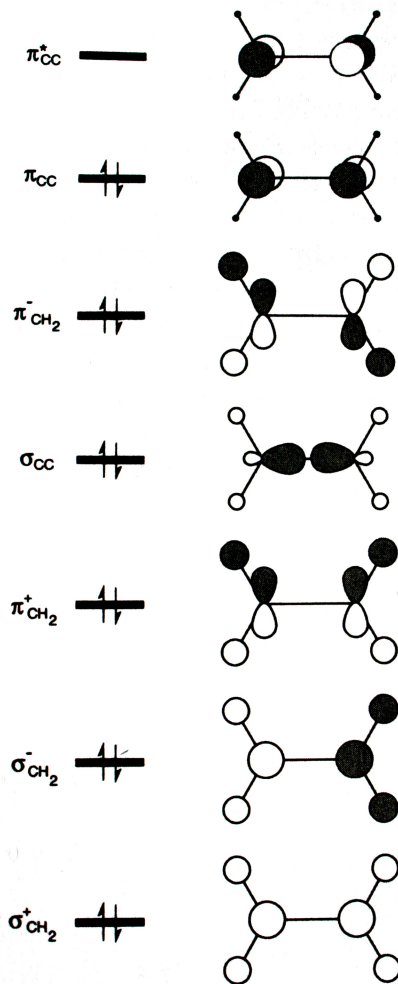


Figure 9.2 Construction des orbitales moléculaires de l'éthylène.



Polyènes conjugués

On se limite maintenant à l'étude des OM π de la molécule, issues des combinaisons linéaires des orbitales p des atomes qui la constitue.

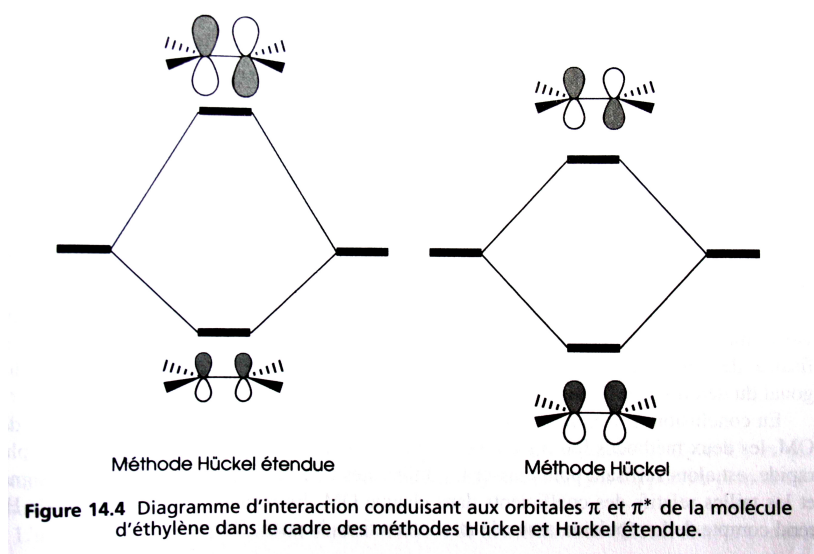
On peut retrouver la forme de ces orbitales et surtout leurs énergies par des calculs assez simples (à la main) grâce à la méthode de Hückel.

Pour cela, on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger relative à la molécule en ayant recourt à un certain nombre d'approximations :

- on se place en mécanique classique ;
- on suppose que les noyaux sont fixes et on ne cherche qu'à résoudre l'équation de Schrödinger relative aux électrons (approximation de Born-Oppenheimer) ;
- on remplace les termes de répulsion biélectronique par des potentiels de répulsion monoélectronique ;
- on considère que chaque orbitale moléculaire du système est une combinaison linéaire des orbitales atomiques ;
- on ne considère que les OA p des atomes ;
- on fait des approximations assez sévères sur les intégrales coulombiennes d'atomes non voisins et sur les intégrales de recouvrement.

Exemple 2

Pour l'éthylène, on retrouve les mêmes orbitales π et π^* que précédemment :



La méthode de Hückel simple ne permet pas de retrouver les bons coefficients sur les OA, ni la déstabilisation plus importante de l'anti-liante mais elle donne un bon ordre de grandeur.

On trouve pour l'énergie des OM avec les paramètres de la méthode (α pour l'intégrale coulombienne, β pour l'intégrale de résonance) : $\epsilon_+ = \alpha + \beta$ et $\epsilon_- = \alpha - \beta$. Cela correspond à une transition d'énergie $\Delta E = 2\beta$.

Bien que la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ soit de plus basse énergie qu'une $\sigma \rightarrow \sigma^*$, la longueur d'onde associée reste dans l'ultra-violet (171 nm pour l'éthylène). Mais ce n'est plus le cas pour une molécule avec un système π conjugué.

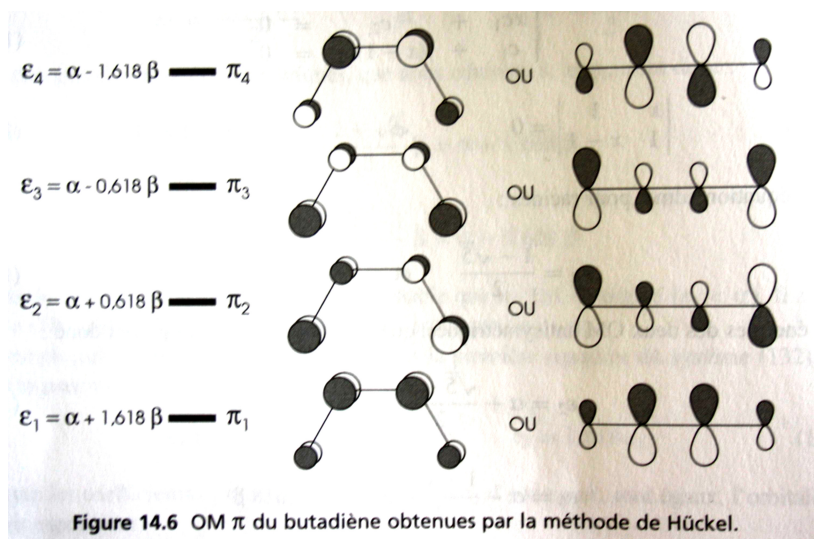
Dans le cas du butadiène, un calcul de Hückel simple donne les énergies d'OM suivantes :

L'énergie de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est cette fois de $1,236\beta$ soit moins que dans le cas de l'éthylène.

La transition correspondante est toujours dans l'ultra-violet (217 nm) mais plus le système π conjugué va être étendu, plus les orbitales π et π^* vont être proches en énergie et plus la longueur d'onde de la transition va être élevée.

Par exemple elle est de 330 nm dans le octa-tétraène qui contient 4 doubles liaisons conjuguées, et de 497 nm dans le β -carotène qui contient 11 doubles liaisons conjuguées (dans ce cas, la longueur d'onde absorbée correspond au bleu, et la couleur perçue est sa couleur complémentaire : le orange) [4].

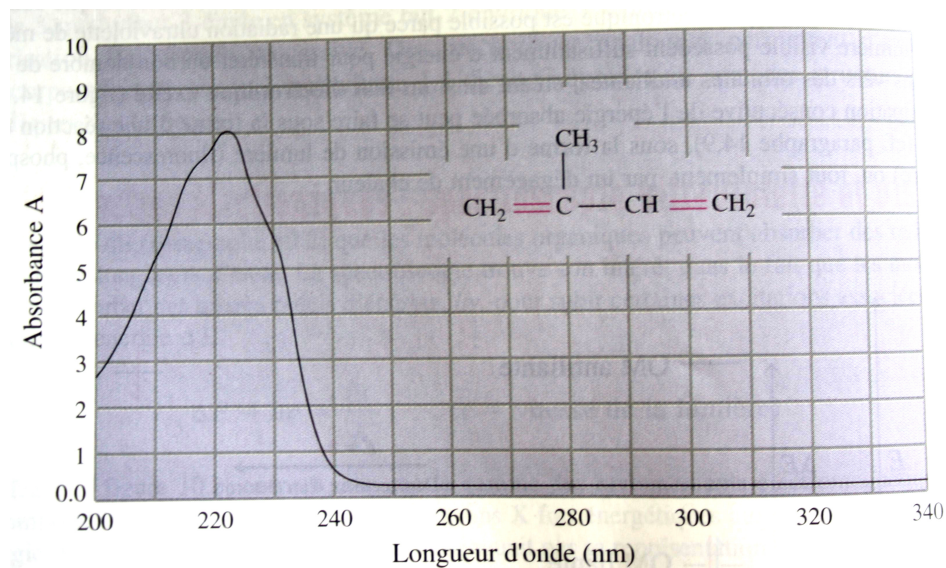
Remarque : des éventuels groupes chromophores ou d'autres phénomènes comme l'hyperconjugaison peuvent accentuer ou diminuer cet effet.



Spectroscopie

La spectroscopie UV-visible concerne les longueurs d'ondes allant de 200 à 800 nm environ. Dans le domaine de la chimie organique, elle est donc adaptée pour l'étude de molécules ayant une ou plusieurs doubles liaisons.

Le type de spectre obtenu est de ce type :



où la longueur d'onde λ_{\max} du maximum du pic correspond à une transition électronique caractéristique de la molécule. L'intensité du pic qui peut être décrite par l'**absorptivité molaire** ϵ est également caractéristique de la substance.

Par définition, l'absorptivité molaire correspond à :

$$\epsilon = \frac{A}{lc}$$

où A est l'absorbance, c la concentration molaire et l la longueur de l'échantillon. Cette relation correspond à la loi de Beer-Lambert.

La spectroscopie UV-visible est ainsi utile en chimie organique pour identifier rapidement la présence de double liaisons ou de liaisons conjuguées.

Le lien entre l'absorptivité molaire à une longueur d'onde donnée et la concentration fait de la spectroscopie UV-visible un outil pratique pour le titrage ou le suivi d'une espèce colorée.

Partie pédagogique : utilisation de la couleur comme outil pédagogique au collège

Il n'y a pas de partie du programme de cycle 3 ou 4 du collège directement dédié à la couleur mais son utilisation est omniprésente à des fins pédagogiques.

Au collège, l'apparition d'une couleur ou le changement de couleur est le principal critère qui permet d'identifier la présence d'une transformation chimique. La couleur a donc un rôle particulier pour les élèves.

La couleur est également utilisée comme support les élèves acquièrent un caractère plus concret par l'utilisation de couleurs, ce que je vais présenter à travers trois exemples.

Tests d'identification

Un des premiers usages de la couleur au collège (et peut-être le principal) est l'identification de substances chimiques par un test caractéristique au cours duquel une couleur apparaît.


D'autres méthodes d'identification sont évoquées au collège mais peuvent paraître plus abstraites pour les élèves : mesure d'une température de changement d'état, mesure d'une masse volumique, etc.

Voici une activité [6] qui peut être proposée en 6^e (cycle 3) pour mettre en place l'utilisation du sulfate de cuivre anhydre pour identifier la présence d'eau.


Cette activité est souvent la première au cours de laquelle les élèves manipulent des « produits chimiques ». Ils sont donc généralement motivés et l'apparition « inattendu » d'un changement de couleur les interpelle ce qui leur permet de généralement bien mémoriser les résultats qui découlent de l'expérience.

Tester la présence d'eau

Situation-problème
Les liquides incolores et transparents font souvent penser à de l'eau.
Y a-t-il de l'eau dans tous les liquides ?



Hypothèses
Formuler des hypothèses en s'inspirant du dialogue ci-dessous.



Pistes à explorer

- D1** Je conçois un dispositif d'observation
Proposer une expérience pour tester la présence d'eau dans les liquides.
- D3** J'applique des règles de sécurité
À partir des pictogrammes de sécurité de la figure 2, indiquer les précautions à prendre pour manipuler le sulfate de cuivre anhydre en toute sécurité.
- D4** Je réalise un dispositif d'observation
Réaliser l'expérience pour chacun des liquides proposés.
- D2** Je garde des traces
 - Faire le schéma de l'expérience pour un des liquides.
 - Répertorier les résultats dans un tableau.

Matériel disponible
coupelle • spatule • pipettes • huile • alcool • détachant
• limonade • parfum • sulfate de cuivre anhydre

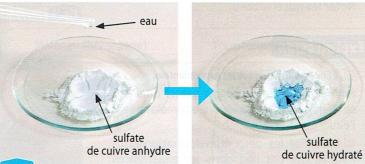


Fig. 1 Une expérience

Pictogrammes de sécurité



Toxique, irritant	
Dangereux pour l'environnement	

Fig. 2 Indications sur le flacon de sulfate de cuivre anhydre

L'objectif de l'activité est de déterminer la présence ou non d'eau dans différents liquides incolores. Il s'agit d'aller à l'encontre de certains préjugés que peuvent avoir les élèves (« un liquide c'est de l'eau »).

La situation déclenchante peut faire l'objet d'une discussion en classe pour que les élèves s'approprient la problématique.

La première question concerne le test d'identification en lui-même. Il peut être intéressant de le faire faire découvrir par les élèves par eux-mêmes lors d'une activité préliminaire. Cela permettra de mettre en place un certain nombre de règle et d'outil à réutiliser :

- attitude et organisation de la paillasse lors d'une expérience ;
- respect des règles de sécurité ;
- utilisation des produits ;
- rigueur dans la manipulation ;
- mise à l'écrit des résultats.

Pour cette expérience préliminaire, on donne aux élèves quatre substances qui se ressemblent en leur donnant délibérément leurs noms scientifiques (carbonate de calcium, chlorure de sodium, saccharose, sulfate de cuivre anhydre) et on leur demande laquelle on pourrait utiliser pour identifier l'eau et quelle expérience mettre en place...

Une difficulté importante pour les élèves va être de faire la distinction entre cette expérience où on découvre quelle substance permet d'identifier l'eau, et les expérience où l'on va utiliser ce résultat pour identifier la présence d'eau dans d'autres substances...

L'activité de départ présente l'intérêt de pouvoir être facilement modifiée selon l'usage que l'on souhaite en faire.

- Si le temps manque ou si les élèves sont peu autonomes, l'activité peut être utilisée telle quelle, c'est-à-dire sous une forme assez guidée. On peut même guider davantage les élèves en leur donnant le protocole à suivre.
- L'activité peut être transformée en démarche d'investigation. Dans ce cas, seule la situation déclenchante est donnée aux élèves et ils doivent eux-mêmes trouver comment y répondre. Le fait d'avoir mis en place le test d'identification de l'eau lors d'une activité préliminaire favorise cette approche. La différence d'efficacité de différents groupes d'élèves peut amener le professeur à prévoir des approfondissements supplémentaires pour les plus rapides ou des aides pour les moins inspirés.
- L'activité peut faire l'objet d'une évaluation assez complète (sous sa forme guidée ou démarche d'investigation). Il s'agira d'évaluer la capacité des élèves à s'approprier la problématique et comprendre ce qu'on attend d'eux (App), puis de trouver un mode opératoire qui leur permette de tester leurs hypothèses (Ana), de vérifier la façon dont ils manipulent (Réa), d'exploiter les résultats des expériences pour répondre à la problématique (Val) tout en présentant correctement leurs résultats à l'écrit (Com).

Tout au long du cycle 4, d'autres tests d'identification basés sur des changements de couleur vont être vus par les élèves : identification de l'amidon, du dioxyde de carbone, des ions fer (II), fer (III), cuivre, chlorure. La mesure du pH à l'aide d'un papier pH faisant également appel à des substances changeant de couleur en fonction du pH.

Chromatographie

Les notions de mélanges introduits au cycle 3 en sixième peuvent paraître déroutantes pour certains élèves du fait qu'ils font intervenir des descriptions microscopiques et des perceptions macroscopiques. La aussi, l'utilisation des couleurs peut apporter une aide pédagogique.

En général, la notion de mélange hétérogène ne pose pas de difficultés particulières. Les élèves voient les différents constituants et n'ont pas de soucis à comprendre le fonctionnement des méthodes de séparation associées comme la filtration ou la décantation.

La notion de mélange homogène est plus délicate et la mise en place d'une expérience de chromatographie (en plus de constituer une méthode de séparation, ce qui correspond au programme) permet de mieux appréhender la nature du mélange.

L'expérience commence par un questionnement sur ce qui se passe lorsqu'on mélange deux colorants alimentaires, un jaune et un bleu par exemple. Les élèves devinent rapidement la réponse et on vérifie le

résultat. Mais quant à dire si les deux colorants sont toujours présents dans le mélange, les avis sont plus partagés.

Le but de la chromatographie sera donc de séparer à nouveau les constituants du colorant vert.

Pour cela, on prépare une « plaque de chromatographie » avec du papier filtre. On y dépose le colorant vert, le bleu et le jaune. On place le papier dans la cuve contenant de l'eau salée comme éluant. L'activité permet de s'assurer que les élèves sont capables de suivre un protocole. Pour les aider, on pourra faire une première démonstration avec un des groupes.

Pendant l'élution, le professeur explique brièvement le principe de la chromatographie aux élèves sans entrer dans le détail mais pour qu'ils comprennent que des substances différentes migrent à des vitesses différentes.

Il est important que les élèves puissent observer la séparation progressive des colorants le long de la plaque car les groupes qui n'observent que le début et la fin de la chromatographie ont tendance à penser que des tâches sont apparues sans se rendre compte de la séparation qui a eu lieu.

Finalement, le résultat permet de conclure que les deux colorants bleu et jaune étaient bien présents dans le mélange vert. On pourra aider les élève à conclure que les substances bleues et jaunes présentes dans les colorants sont trop petites pour que l'œil les perçoive séparément. L'œil perçoit une sorte de moyenne verte. Cela peut être illustré en montrant de près les pixels d'un poster (de loin, on ne se rend pas compte de l'existence d'un mélange de pixels colorés).

Finalement, la notion de mélange homogène devrait paraître moins abstraite dans l'ensemble.

Remarque : la chromatographie en elle-même ne constituera pas un sujet d'évaluation. Le but de l'expérience étant principalement d'aider à la compréhension de la notion de mélange homogène.

Bibliographie

- [1] G. Dhont, D. Braquart, et É. Pennacin, *Physique-chimie Capes & agrégation, Plans d'exposés et de montages*, 1 édition (De Boeck, 2018).
- [2] M.T. Dinh, *La chimie et l'art : le génie au service de l'homme* (EDP sciences Fondation internationale de la Maison de la Chimie, Les Ulis, 2010).
- [3] E. Hecht, *Physique* (De Boeck Université/ITP, Paris Bruxelles, 1999).
- [4] P.W. Atkins et J. de Paula, *Chimie Physique*, 4 édition (De Boeck, 2013).
- [5] Y. Jean et F. Volatron, *La structure électronique des molécules, 2. Géométrie, réactivité et méthode de Hückel* (Dunod, Paris, 2003).
- [6] A. Brun, *Physique chimie : cycle 4, 5e, 4e, 3e : programme 2016* (Bordas, Paris, 2017).