

La chimie des couleurs

La nature regorge de substances colorées que l'Homme a appris à extraire puis à synthétiser.

1 – Extraire ou synthétiser une espèce colorée

1.1 – Pigments et colorants

La nature offre de nombreuses sources de couleurs d'origines minérale (minerais de cuivre bleus et verts, de fer ocre, etc.), végétale (fleurs, racines, tiges, baies, etc.) ou animale (coquillages, insectes).



Le Murex, dont on extrait la pourpre



La cochenille, dont on extrait le carmin



La garance



Minerais de cuivre



L'indigotier



Le pastel de Lectoure

Les molécules de la matière colorée sont classées en deux catégories suivant leur solubilité dans le milieu coloré,

- les **pigments**, espèces insolubles, en suspension dans un liquide ou en dispersion dans un solide
- les **colorants**, espèces solubles dans le milieu qu'elles colorent

A partir du Moyen-Âge, de nombreux pigments et colorants apparaissent mieux adaptés aux nouveaux supports et techniques utilisés pour la peinture, ou répondant aux besoins de l'industrie textile. Ainsi, les étoffes aux couleurs vives, signes de richesses, sont très convoitées. Le pastel, colorant bleu, fut très utilisé entre le XV^{ème} et le XVII^{ème} siècle ; il fut supplanté à partir du XVII^{ème} siècle par l'indigo en provenance d'Inde.

1.2 – Extraction d'une espèce colorée

Depuis la Préhistoire, l'homme extrait des espèces colorées à partir de plantes ou d'insectes. Les espèces sont d'abord pilées et hachées finement, puis on réalise une opération de **macération** (eau froide) ou de **décoction** (eau bouillante), qui est suivie d'une **filtration** pour séparer les matières solides de la solution aqueuse : on obtient alors un « bain de teinture ».

Lorsque l'espèce colorée n'est pas soluble dans l'eau, on choisit un milieu spécifique dans lequel cette espèce est soluble : il s'agit d'un solvant organique ou d'une fibre textile, que l'on sépare de la phase aqueuse par **décantation** ou par **essorage**.

1.3 – Synthèse d'une espèce colorée

En 1859, Emmanuel Verguin synthétise un composé de couleur rouge violacé, la fuchsine (de l'allemand Fuchs, *le renard*), qui connaît un vif succès. S'ensuivent les synthèses de nombreux colorants, les chimistes s'intéressant à la structure des molécules dans le cadre d'une nouvelle discipline, la chimie organique. Les synthèses se déroulent généralement en trois étapes,

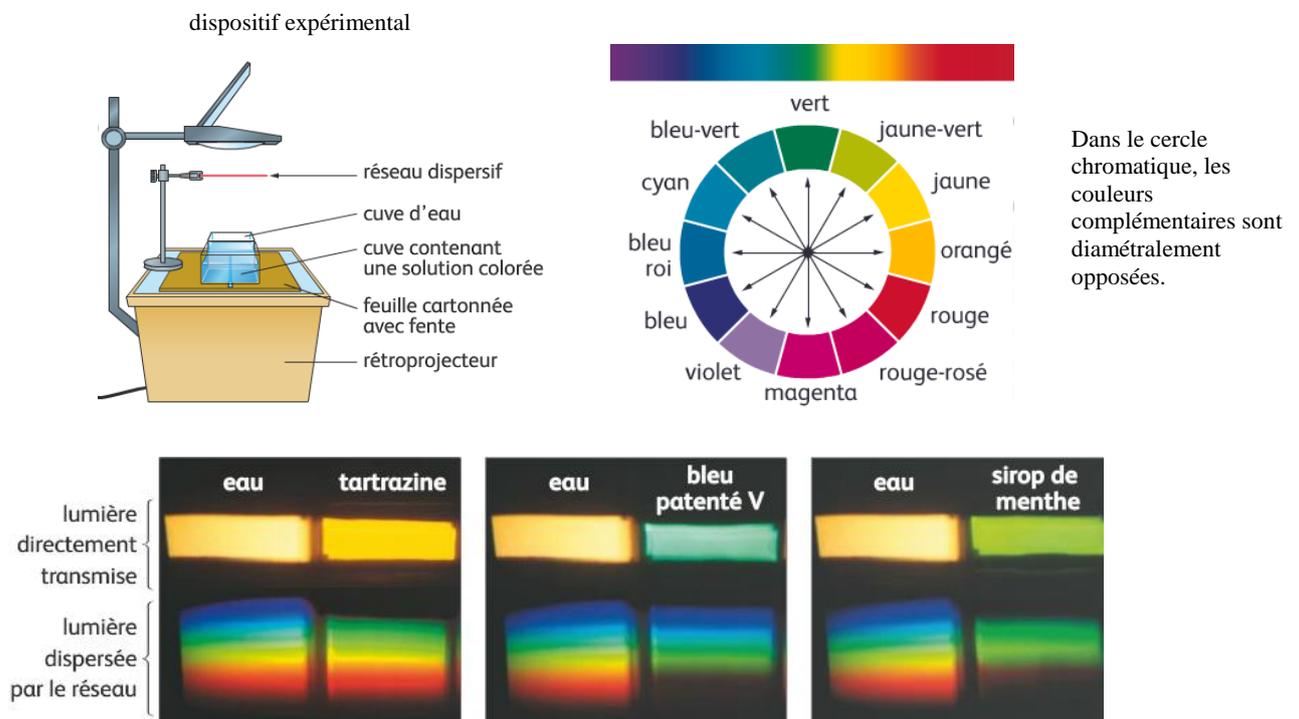
1. la **transformation**, déclenchée par la mise en présence des réactifs en respectant des conditions précises
2. le **traitement**, qui permet d'isoler et de purifier l'espèce synthétisée
3. l'**identification**, qui permet de contrôler l'efficacité de la synthèse (CCM, par exemple)

2 – Solutions colorées

2.1 – Notion d'absorbance en spectrophotométrie

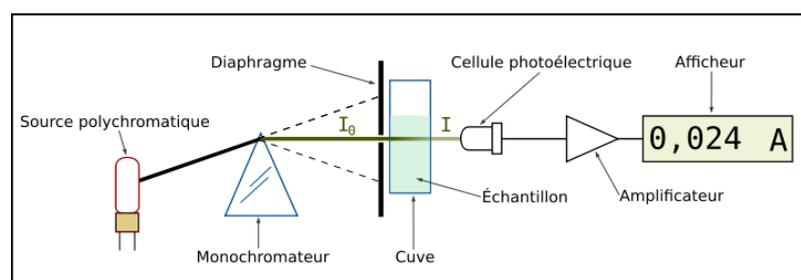
Une solution colorée se comporte comme un filtre coloré : lorsqu'elle est traversée par de la lumière blanche, elle atténue l'intensité de certaines radiations qui sont absorbées. Ainsi, la couleur d'une solution correspond aux radiations non absorbées par la solution : elle est complémentaire de la couleur absorbée.

Exemple : une solution de sulfate de bleu de méthylène absorbe les radiations correspondant au jaune ; une solution de permanganate de potassium absorbe les radiations vertes.



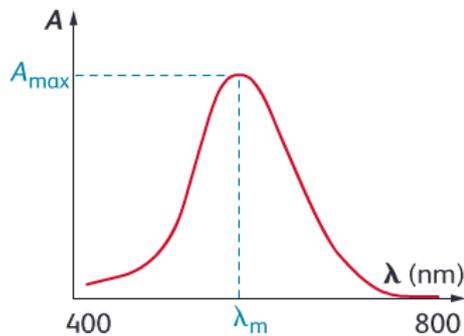
Pour être plus précis, on définit l'absorbance A_λ : c'est une grandeur positive sans unité liée à l'intensité de la lumière de longueur d'onde λ absorbée par une espèce en solution ; sa valeur est d'autant plus grande que la lumière est absorbée – elle est nulle si la lumière n'est pas absorbée.

L'absorbance est mesurée par un appareil appelé **spectrophotomètre**. Celui-ci envoie une radiation de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 données et la compare avec l'intensité lumineuse I sortant d'une solution en affichant l'absorbance A_λ .



$$A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Le diaphragme est une fente qui permet de sélectionner la longueur d'onde utilisée. En déplaçant cette fente de façon précise, le spectrophotomètre sélectionne la longueur d'onde λ . En plaçant une solution dans la cuve, et en faisant varier λ , il est ainsi possible d'en obtenir le spectre.



La valeur de longueur d'onde λ_m donnant l'absorbance maximale A_{\max} correspond à la couleur complémentaire de la solution.

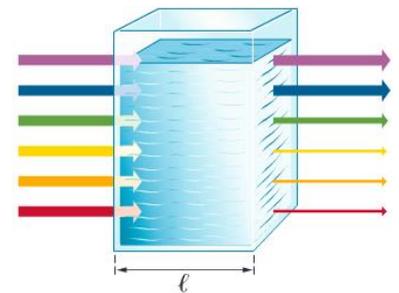
2.2 – Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A_λ d'une solution à la longueur d'onde λ dépend de la concentration molaire c de l'espèce colorée et de la largeur ℓ de la cuve. Cette dépendance est formalisée par une loi de proportionnalité appelée loi de Beer-Lambert,

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$$

où ε_λ est un coefficient de proportionnalité caractéristique de l'espèce pour la longueur d'onde λ appelé coefficient d'absorption ou d'extinction molaire.

De façon usuelle, la largeur de cuve ℓ est donnée en cm et la concentration molaire c en mol.L^{-1} : l'absorbance n'ayant pas d'unité, le coefficient ε_λ est exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.



Quelques remarques

- ε_λ ne dépend pas de c si la solution reste suffisamment diluée (concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ généralement).
- La loi de Beer-Lambert est additive : lorsque plusieurs espèces colorées sont présentes, l'absorbance résultante est la somme des absorbances dues à chaque espèce,

$$A_\lambda = \varepsilon_{\lambda 1} \cdot \ell \cdot c_1 + \varepsilon_{\lambda 2} \cdot \ell \cdot c_2$$

3.3 – Application au dosage spectrophotométrique par étalonnage

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce.

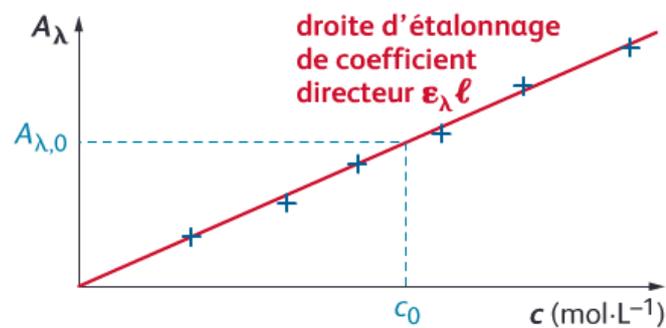
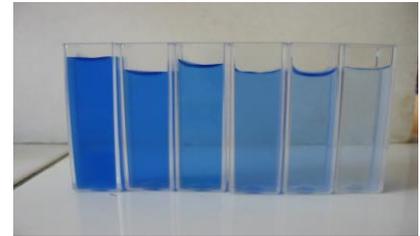
Le dosage est une opération de mesure courante pour le chimiste, comme la mesure de tension ou d'intensité l'est pour l'électricien ; les applications sont très nombreuses, dans le domaine de la qualité (dosage d'une eau de consommation) ou encore de la santé (analyse de sang).

Plusieurs méthodes s'offrent au chimiste pour effectuer un dosage. L'une des plus simples à appréhender est le dosage par étalonnage : elle consiste à comparer une propriété physique d'un échantillon à la même propriété physique pour une gamme d'étalons dont la concentration est connue.

La spectrophotométrie est une technique de choix pour le dosage des espèces colorées : la mesure de l'absorbance pour une longueur d'onde donnée est alors la propriété physique considérée.

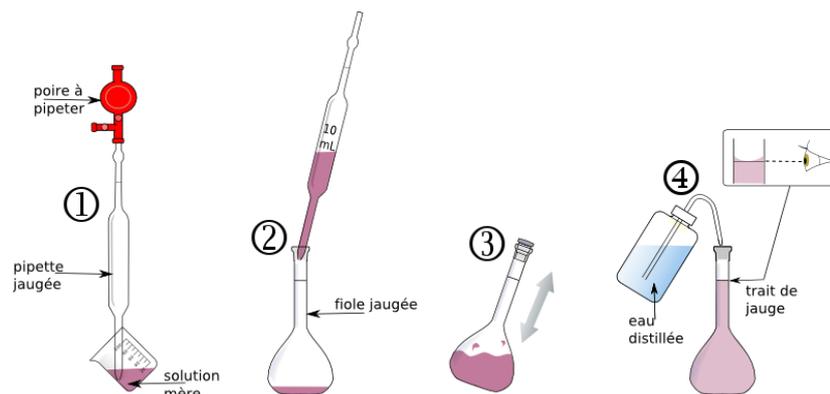
Voici les différentes étapes de la démarche.

1. Choix de la longueur d'onde de travail : on utilise généralement une longueur d'onde pour laquelle l'espèce à doser absorbe beaucoup, afin d'augmenter la précision des mesures.
2. Construction de la gamme puis de la droite d'étalonnage : la construction de la gamme nécessite la maîtrise de la technique de dilution (voir ci-dessous) ; une fois réalisée, on mesure l'absorbance A_λ des différentes solutions de concentration c connue et on trace la courbe d'étalonnage $A_\lambda = f(c)$.
3. Détermination de la concentration inconnue, par lecture ou par calcul après détermination de l'équation de la droite de régression.



Une idée de TP, l'analyse d'une pièce de 10 centimes d'euro : <http://physiquark.free.fr/spip.php?article538>

Rappel : technique de dilution



Le bécquet contenant la solution mère doit être préalablement rincé avec la solution mère.

La pipette jaugée doit être rincée avec la solution à prélever.

La fiole jaugée doit être rincée à l'eau distillée.

La manipulation se fait debout : pour les droitiers, la main droite tient la poire à pipeter et la pipette, alors que la main gauche tient le bécquet ou la fiole.

L'ajustement au trait de jauge se fait au niveau des yeux : il faut bien lever les pièces de verrerie pour cela.