

Compétences exigibles

- Connaître la définition d'un pigment et d'un colorant.
- Déterminer la couleur d'un mélange de substances colorées.
- Connaître les techniques d'extraction et de séparation, en particulier la chromatographie.

Chapitre 5 – Introduction à la chimie des couleurs

(chapitre 1-5 de votre livre)

Les feuilles de certains arbres sont vertes au printemps et en été, puis deviennent jaune-orangé à l'automne. Comment l'expliquer ?

1 Quelles sont les différences entre colorants et pigments ?

1.1 Les pigments

- Les grottes, comme celle de LASCAUX, nous montrent que l'Homme, pendant la Préhistoire, utilisait déjà des pigments comme des argiles rouge et jaune, des oxydes de fer ou du noir d'os calcinés.



FIG. 1 – Détail de la salle des taureaux à LASCAUX.

- Plus récemment, le peintre Cézanne utilisait des ocres produites en Provence, région à laquelle il était profondément attaché.
- Les pigments sont très souvent utilisés en peinture, en suspension dans un liant, comme de l'huile, qui assure la solidification après séchage sur le support (pierre, bois, toile...).

Un pigment est une poudre colorée
.....

1.2 Les colorants

- Les colorants jouent un rôle très important dans l'industrie textile, la peinture, l'imprimerie, le cosmétique, l'industrie alimentaire...

Les colorants sont des substances colorées
.....

- En conclusion, il existe deux types de matières colorées : les qui sont solubles dans le milieu dans lequel ils sont placés, et les , qui y sont insoluble.

1.3 Aspect historique

- Avec les progrès de la chimie, le XIX^e siècle a vu naître la mauvéine et avec elle les colorants de synthèse. Ces colorants bon marché et faciles à industrialiser ont très rapidement remplacé de nombreuses substances colorées naturelles comme la garance ou le pastel qui était très utilisé jusqu'alors.

Des colorants , extrait de minéraux, végétaux et animaux, sont utilisés depuis la Préhistoire. Depuis le XIX^e siècle, les chimistes parviennent à fabriquer des colorants au laboratoire.

1.4 La peinture en Arts Plastiques

Dans le domaine des arts plastiques, plusieurs types de peinture sont utilisés :

- La **peinture à l'huile** (inventé à la fin du Moyen Âge) : les pigments sont mélangés à de l'..... (huile de lin par exemple) qui joue le rôle de liant.
- La **peinture acrylique** (inventé au Mexique en 1950) : L'huile est remplacée par de l'..... à laquelle on a ajouté une résine acrylique.
- L'**aquarelle** ou la **gouache** : le liant est également de l'eau, mais celle-ci contient de la dissoute. La différence entre ces deux types de peinture tient à la concentration en gomme : pour l'aquarelle, elle est plus faible que pour la gouache, ce qui assure la transparence.

1.5 Conclusion : colorants ou pigments ?

Les teintures



FIG. 2 – Colorants.

..... consiste à imprégner un support (tissus, cheveux, aliments...) d'une substance colorée.

Les colorants constituent la base colorante des teintures.

Les peintures



FIG. 3 – Pigments.

..... consiste à déposer sur un support (feuille, bois...) une substance colorée.

Les pigments constituent la base colorante des peintures.

2 Quels sont les paramètres influençant la couleur ?

- Le sulfate de cuivre anhydre est un solide blanc ; il devient bleu en présence d'eau. Le chlorure de cobalt anhydre est bleu ; il devient rose en présence d'eau.



FIG. 4 – Figurine qui change de couleur en fonction de l'humidité.

Certaines espèces colorées sont sensibles à l'.....

- Le chou rouge est rouge en milieu très acide et jaune en milieu très basique. Les feuilles de tournesol changent de couleur avec le pH.



FIG. 5 – Chou rouge à \neq pH.

Certaines espèces colorées sont sensibles à l'.....

- Les pigments sensibles à la température sont appelés thermochromes.



FIG. 6 – Thermomètre frontal avec cristaux liquides thermochromes.

Certaines espèces colorées sont sensibles à la

- En conclusion, la couleur de certaines espèces chimiques dépend plusieurs : le pH et la température, par exemple. La couleur d'un pigment de colorant peut donc être modifiée en changeant ces paramètres. Il s'agit d'une transformation chromatique.

3 Qu'est-ce que la chromatographie ?

3.1 Définitions

- Une couleur peut être due à la présence d'un ou plusieurs colorants ou pigments.
- La chromatographie sur couche mince permet de les éventuels constituants d'un mélange.
- Une fois séparés, il est facile d'..... les constituants, soit par comparaison avec un produit pur donné, soit par mesure du rapport frontal et comparaison avec une table de tous les rapports frontaux de toutes les espèces connues.

La chromatographie est une technique qui permet de et d'..... les colorants d'un mélange.

- Voici en figure 7 un exemple de chromatogramme, celui d'un jus d'orties, et son interprétation. On constate qu'une feuille d'ortie bien verte « cache » des colorants , comme les chlorophylles a et b, mais aussi des colorants comme les xanthophylles ou les carotènes !

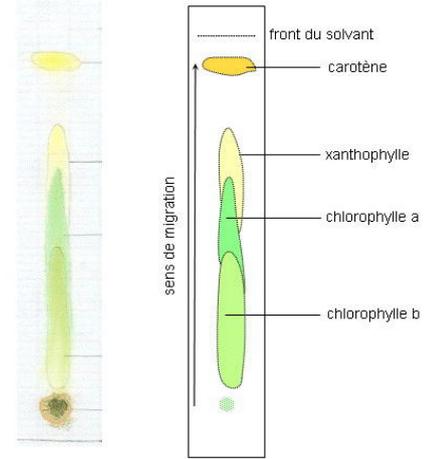


FIG. 7 – Chromatogramme des pigments végétaux.

3.2 Chromatographie des encres (à faire chez vous !)

Matériel nécessaire

- une feuille de papier buvard ;
- un crayon de papier ;
- des stylos-feutres de différentes couleurs ;
- de l'eau ;
- une assiette plate.

Mode opératoire

1. Tirer un trait à un centimètre du bas de la feuille ;
2. Déposer des points de couleur espacés de un centimètre ;

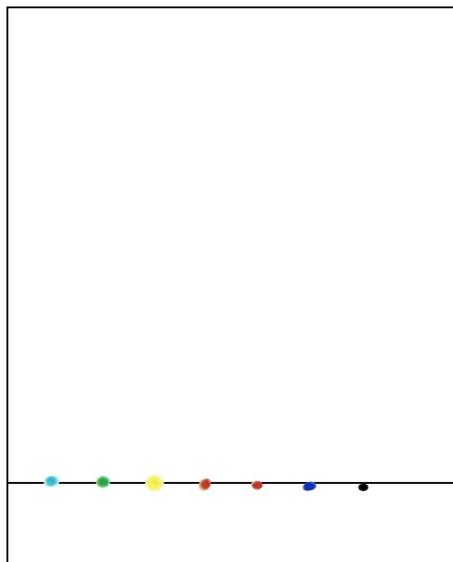


FIG. 8 – Dépôt des encres.

3. Verser un demi-centimètre d'eau au fond de l'assiette ;
4. Laisser tremper le buvard dans l'eau en le tenant bien vertical et immobile ;
5. Attendre trois ou quatre minutes, c'est l'élution, l'eau monte par capillarité le long des fibres et entraîne plus ou moins les colorants, qui migrent le long du buvard ;
6. Sécher le papier : c'est le chromatogramme obtenu ;
7. Repérer et mesurer la distance parcourue par l'eau ;
8. Mesurer la distance parcourue par les différentes taches ;
9. Pour chaque colorant, calculer le rapport frontal :

$$R_f = \frac{d_{tache}}{d_{eluant}}$$

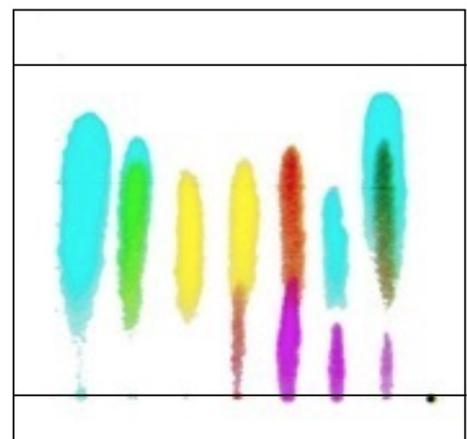


FIG. 9 – Chromatogramme obtenu.

4 Exemple d'utilisation des colorants : la teinture des tissus

4.1 L'indigo, un colorant naturel



FIG. 10 – Pastel des teinturiers.

Jusqu'au milieu du XIX^e siècle, les colorants provenaient de (carottes, des traces, garance...), d' (murex pour le pourpre, cochenilles pour le carmin...).

L'**indigo** est l'un des plus anciens colorants naturels : il a été identifié sur les bandelettes des Il était utilisé au Moyen Âge pour teindre les draps en bleu. Il était extrait par macération d'une plante appelée pastel, cultivée dans la région d'Albi.

À partir du XVII^e siècle, il est apporté d'Inde, puis d'Amérique où il est extrait d'une plante appelée l'indigotier, ce qui va bouleverser l'économie du sud de la France au point qu'en 1609 Henri IV en avait interdit l'importation sous peine de mort.

En 1878, Adolf VON BAYER en réalisa la première

..... chimique de l'indigo.

En 1900, la production synthétique n'était que de 600 t (contre 10 000 t pour la production naturelle). En 1914, c'était le rapport était inversé : 22 000 t contre 800 t. Actuellement, la production annuelle d'indigo, essentiellement synthétique, est de 14 000 t. Les - en consomment 99%.

4.2 La mauvéine, un colorant « artificiel »

« En 1856, encore jeune chimiste, j'essayais de synthétiser la quinine pour combattre le paludisme qui touchait nos fières troupes qui défendaient aux Indes l'honneur britannique. Après plusieurs essais, j'en arrivais à oxyder un dérivé de l'aniline, l'allyltoluidine. J'obtins vite un splendide précipité rouge-brun. Bien sûr, ce composé n'avait rien à voir avec la quinine artificielle que je recherchais, mais il éveilla cependant ma curiosité de jeune chimiste, car, en ayant renversé une petite éprouvette, je vis qu'il produisait sur le parquet et sur ma blouse des tâches certes **belles**, mais surtout **indélébiles**. Sans le savoir, je venais d'inventer ce colorant de bonne tenue dont l'industrie textile avait tant besoin.

Je l'appelais d'abord violet allyltoluidin, puis pourpre d'aniline, mais mon épouse trouvant ce nouveau nom encore trop barbare préféra celui de **mauvéine** qui fut définitivement adopté. Ce fut, pour nous tous, le début d'une période faste chargée de gloire et de richesses. Tout cela pour avoir découvert, par hasard, et breveté, en toute connaissance de cause, le premier colorant utilisable par l'industrie en toute quantité. Ce qui, il faut l'avouer, était loin d'être le cas des colorants naturels, souvent fort coûteux et difficile à obtenir. »

Extraits des Mémoires de Sir William Henry PERKIN (1839-1907).

5 Qu'est-ce qu'un mélange soustractif ?

Au chapitre 1, on a vu que la couleur d'un objet opaque, ou d'une substance éclairés en lumière blanche, est due à l' — c'est-à-dire à la soustraction — de certaines radiations du spectre de la lumière blanche.

Par exemple, un pigment bleu soustrait pratiquement toutes les couleurs de la lumière blanche, sauf les radiations correspondant à la couleur bleue. La couleur bleue est alors diffusée et perçue par l'oeil.

Pour une couleur donnée, ce sont les radiations correspondant à la couleur complémentaire qui sont majoritairement absorbées.

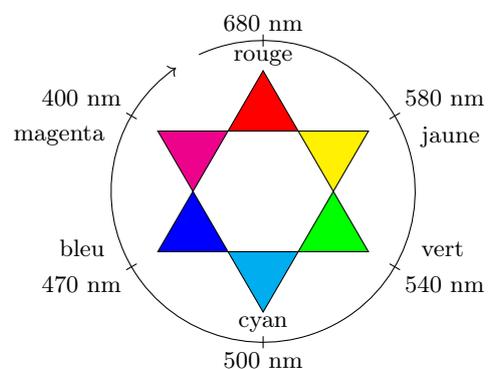


FIG. 11 – Roue chromatique.

Des mélanges de matières colorées différentes permettent d'obtenir une très grande variété de couleurs. À cause

de la constitution de l'œil, en synthèse soustractive, trois couleurs suffisent pour reproduire toutes les autres : le , le et le Elles sont appelées couleurs

Les mélanges des couleurs primaires soustraient conjointement un certain nombre de radiations du spectre de la lumière blanche : de nouvelles couleurs apparaissent. Ces mélanges sont nommés

Dans le cercle chromatique simplifié proposé en figure 11, chaque couleur a pour couleur , celle qui lui est diamétralement opposée.

C'est sur ce principe que reposent la photographie couleur argentique, l'impression papier en trichromie ou la peinture.

— Lors d'une impression trichromique, on dépose

des couches d'encre en proportions variables, correspondant aux couleurs primaires cyan, jaune et magenta. Lors d'une impression en quadrichromie, une encre noire est ajoutée pour accentuer les contrastes.

- En peinture, on procède par mélanges de matières colorées correspondant aux trois couleurs primaires. Une peinture blanche est également utilisée. La couleur rouge est obtenue par un mélange de magenta et de jaune. De même, un mélange de magenta et de cyan, conduit au bleu.

Les mélanges soustractifs se comportent comme des superposés placés sur le trajet de la lumière. La couleur perçue est obtenue par synthèse des couleurs.

6 Comment synthétiser une espèce colorée ?

En 1856, un composé violet, la mauvéine, est synthétisé et connaît un vif succès. Les synthèses de colorants se succèdent alors rapidement.

Dès lors, les chimistes s'intéressent à la structure des molécules, donnant naissance à une nouvelle discipline, la

La synthèse d'une molécule se déroule généralement en

trois étapes :

- la , déclenchée par la mise en présence des réactifs ;
- le , pour isoler et purifier l'espèce synthétisée ;
- l' de l'espèce synthétisée, par exemple par chromatographie sur couche mince.

7 Comment exprimer la concentration d'une espèce colorée en solution ?

La couleur d'une espèce colorée (le soluté) en solution dépend de sa dans la solution.

7.1 Concentration massique

La concentration massique est le rapport de la de soluté et du volume de la solution :

7.2 Concentration molaire

La concentration molaire est le rapport de la de soluté et du volume de la solution :

8 Comment extraire une espèce colorée ?

8.1 Les différentes techniques d'extraction

Les techniques d'extraction sont nombreuses et leur mise en œuvre, plus ou moins facile. Certaines sont utilisées de longue date par l'homme, d'autres sont le résultat d'avancées récentes — toutes ont pour but de récupérer un corps pur (arôme, médicament, colorant...) à partir d'un mélange.



FIG. 12 – Un châssis d'enfleurage. Les produits à traiter sont déposés à même la couche de graisse.

Le pressage (ou expression) Cette opération consiste à « faire sortir » un produit en exerçant une pression. Les Égyptiens écrasaient des fleurs pour extraire des arômes ou des parfums ; c'est aussi l'opération effectuée lorsqu'on se prépare un jus d'orange !

La décoction On place des plantes finement divisées dans de l'eau froide ou un autre solvant et on porte le tout à ébullition. *Exemple* : décoction de queues de cerise...

L'infusion On laisse tremper des végétaux finement divisés dans de l'eau bouillante ou dans tout autre solvant à chaud, de façon à y dissoudre les principes actifs. *Exemple* : préparation du thé.

La macération On laisse séjourner, à froid, les végétaux finement divisés dans un liquide pour en extraire les constituants solubles. *Exemple* : préparation de liqueurs par macération de fruits dans l'alcool.

Le cryobroyage On congèle les plantes ou les fleurs à très basses températures, sous azote liquide, à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$; les végétaux sont alors broyés, et on recueille une poudre fine et homogène. Les vitamines, les enzymes et les substances volatiles sont conservés.

L'enfleurage On étale des pétales de fleurs sur de la graisse (figure 12). Celle-ci extrait les parfums et les odeurs de la plante et, une fois saturée, elle est traitée à l'alcool. Celui-ci est ensuite évaporé sous vide. Il reste alors un résidu très parfumé, l'« absolue », qui servira à la fabrication des parfums. On distingue l'enfleurage à froid (pour les plantes délicates : jasmin, violette) de l'enfleurage à chaud (la graisse est chauffée entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $70\text{ }^{\circ}\text{C}$).

L'entraînement à la vapeur (ou hydrodistillation) Les parfums de la plante sont entraînés par de la vapeur d'eau. Après condensation dans un réfrigérant, on obtient un distillat qui doit ensuite être traité.

L'extraction par solvant Le produit de base (pétales de fleurs, plantes...) est mis en présence d'un solvant (figure 13) dans lequel l'espèce chimique à extraire se met en solution. C'est un procédé récent (XIX^e siècle) car il fait appel à des produits organiques qui n'étaient pas connus auparavant (cyclohexane, pentane, acétone, éther de pétrole...). Ce produit organique est ensuite évaporé, pour former un résidu solide très parfumé, le « concrète », qui est ensuite traité à l'alcool pour obtenir l'« absolue ».

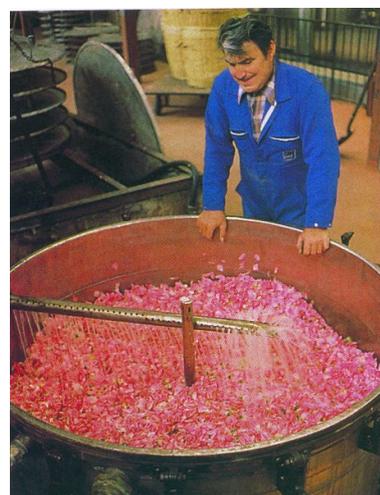


FIG. 13 – Une cuve d'extraction par solvant volatil. Les pétales des fleurs sont brassés de longues heures dans le solvant.

8.2 L'extraction d'une substance colorée

Pigments et colorants peuvent être obtenus par , à partir de produits naturels qui les contiennent, ou par

L'extraction consiste en général à solubiliser la substance colorée dans un où elle est très soluble. Une est sou-

vent nécessaire pour séparer les constituants.

La nature et la pureté du produit obtenu sont vérifiées par (.....) ou par mesure d'une grandeur physique caractéristique.

9 Correction des exercices du chapitre 4

Échanges lumière-matière

4.1 N° 2 p. 66 – Des calculs

Notons $\nu = 6,0 \times 10^{15}$ Hz la fréquence du photon. Sa longueur d'onde λ dans le vide est donnée par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8}{6,0 \times 10^{15}} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Son énergie est donnée par $E = h \cdot \nu$:

$$E = 6,63 \times 10^{-34} \times 6,0 \times 10^{15} = 4,0 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Conversion de l'énergie en électronvolt :

$$E = \frac{4,0 \times 10^{-18}}{1,60 \times 10^{-19}} = 25 \text{ eV}$$

4.2 N° 6 p. 66 – Radiothérapie

1. a. Établissons le lien entre λ la longueur d'onde dans le vide du photon et E son énergie :

$$E = h \cdot \nu \Leftrightarrow \nu = \frac{E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

Application numérique, sans omettre de convertir l'énergie E en joule :

$$\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{10 \times 10^6 \times 1,60 \times 10^{-19}} = 1,2 \times 10^{-13} \text{ m}$$

b. Il ne s'agit pas d'un photon du visible (400 nm < λ < 800 nm) pour le visible).

2. Isolons l'énergie E dans la formule précédente :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \Leftrightarrow E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Application numérique :

$$E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 4,0 \times 10^{-19} \text{ m}$$

Conversion en électronvolt :

$$E = \frac{4,0 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 2,5 \text{ eV}$$

L'énergie n'est pas du même ordre de grandeur. Nous avons 7 ordres de grandeur de différence.

Diagramme d'énergie

4.3 N° 12 p. 67 – Mercure

1. Énergie des photons :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Application numérique pour chacun des photons :

$$E_J = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{579,2 \times 10^{-9}} = 3,43 \times 10^{-19} \text{ m}$$

$$E_V = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{546,2 \times 10^{-9}} = 3,64 \times 10^{-19} \text{ m}$$

$$E_B = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{436,0 \times 10^{-9}} = 4,56 \times 10^{-19} \text{ m}$$

Conversion en électronvolt pour chacun des photons :

$$E_J = \frac{3,43 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 2,14 \text{ eV}$$

$$E_V = \frac{3,64 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 2,28 \text{ eV}$$

$$E_B = \frac{4,56 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 2,85 \text{ eV}$$

2. a. L'énergie du photon émis lors de la désexcitation 6 \rightarrow 4 est :

$$E = E_6 - E_4 = -1,57 + 3,72 = 2,15 \text{ eV}$$

Par rapport à l'énergie du photon jaune, on constate un écart en pourcentage de :

$$\frac{2,15 - 2,14}{2,14} \times 100 = 0,5 \%$$

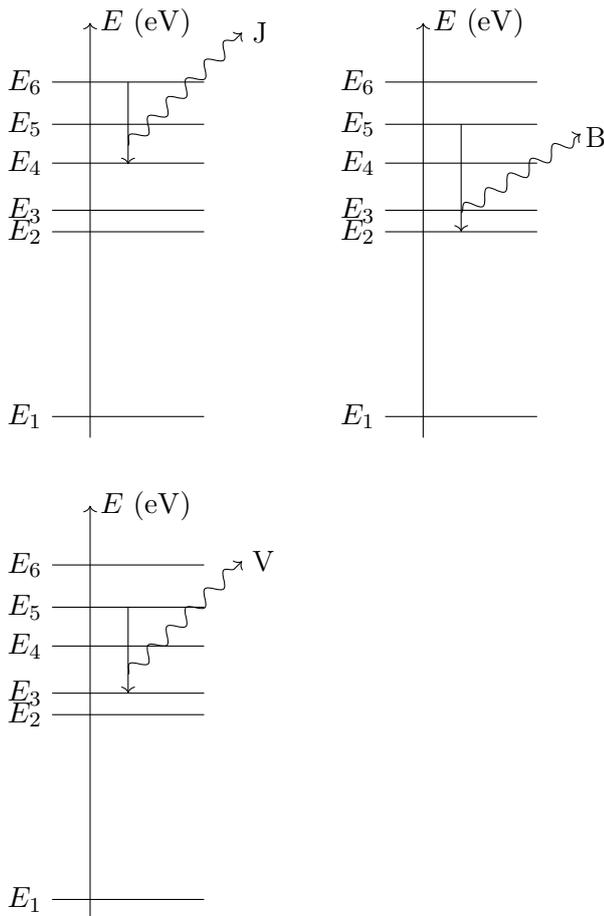
inférieur à 5 %, donc on peut valider le fait qu'un photon jaune est émis.

b. Il faut essayer toutes les valeurs de différence d'énergie afin de trouver la désexcitation. Ceci peut être un peu laborieux si le diagramme comporte beaucoup de raies. Le tableau ci-dessous indique toutes les différences d'énergie possibles, les nombres en haut des colonnes indiquant la variation du nombre quantique principal n .

	1	2	3	4	5
	1,12				
	1,03	2,15			
	1,25	2,28	3,40		
	0,57	1,82	2,85	3,97	
	4,90	5,47	6,72	7,75	8,87

Ainsi, on trouve $E_V = E_5 - E_3$ et $E_B = E_5 - E_2$.

c.



Spectre du Soleil

4.4 N° 15 p. 68 – Timbre commémoratif

- Il s'agit de la représentation de l'énergie émise par rayonnement thermique, en fonction de la longueur d'onde, pour un corps noir.
 - Du fait de la température de sa photosphère, le Soleil a son maximum d'émission dans le jaune.
- Il s'agit du spectre de la lumière solaire, telle qu'on peut l'observer à la sortie d'un dispositif dispersif tel qu'un prisme ou un réseau.
 - Ce sont les raies d'absorptions des éléments présents dans la chromosphère du Soleil, qui absorbent sélectivement certaines radiations de longueurs d'ondes bien précises.

4.5 N° 16 p. 68 – Les tâches solaires

- Par lecture graphique, on repère les maxima d'émission :

$$\lambda_{\text{a}} = 500 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{b}} = 700 \text{ nm}$$

On applique la loi de Wien :

$$\lambda_m \cdot T = 2,898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{2,898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}}{\lambda_m}$$

Application numérique :

$$\begin{cases} T_{\text{a}} = \frac{2,898 \times 10^{-3}}{500 \times 10^{-9}} = 5,80 \times 10^3 \text{ K} \\ T_{\text{b}} = \frac{2,898 \times 10^{-3}}{700 \times 10^{-9}} = 4,1 \times 10^3 \text{ K} \end{cases}$$

- Les zones plus sombres sont plus froides : $T_{\text{b}} < T_{\text{a}}$.

4.6 N° 18 p. 69 – Les raies de Fraunhofer

- L'énergie des atomes est quantifiée. Elle ne peut varier que de quantités fixes, en absorbant un photon d'une certaine énergie, et donc d'une certaine longueur d'onde parfaitement constante. Ces absorptions se déroulent dans la chromosphère solaire, en éliminant de la lumière émise par rayonnement thermique de la photosphère certaines radiations de longueur d'onde parfaitement constante.
 - Formule démontrée dans les exercices précédents :

$$\Delta E_C = \frac{h \cdot c}{\lambda_C}$$

Application numérique :

$$\Delta E_C = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{656 \times 10^{-9}} = 3,03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

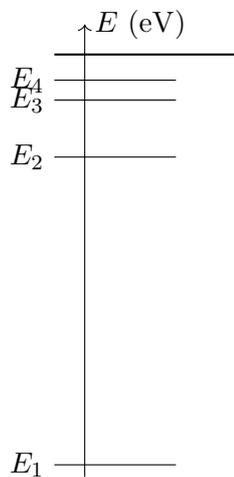
Conversion en électronvolt :

$$\Delta E_C = \frac{3,03 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 1,89 \text{ eV}$$

- Énergie des quatre premiers niveaux de l'atome d'hydrogène :

n	E_n (eV)
1	-13,6
2	-3,40
3	-1,51
4	-0,85

- Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène :



c. Le *premier état excité* est celui de nombre quantique principal $n = 2$ (l'état de nombre quantique $n = 1$ est l'*état fondamentale*). Le deuxième état excité est celui de nombre quantique principal $n = 3$.

$$E_3 - E_2 = -1,51 - (-3,40) = 1,89 \text{ eV} \quad \rightsquigarrow \text{corresponds ;}$$

Il s'agit donc bien du passage du deuxième au troisième niveau.

d. Énergie du photon pour la raie F :

$$\Delta E_C = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{487 \times 10^{-9} \times 1,60 \times 10^{-19}} = 2,55 \text{ eV}$$

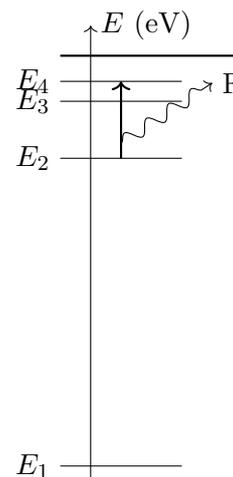
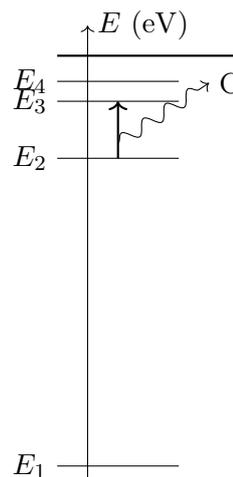
Recherche de la transition associée, l'énoncé imposant le premier état excité donc $n = 2$:

$$E_3 - E_2 = -1,51 - (-3,40) = 1,89 \text{ eV} \quad \rightsquigarrow \text{ne corresponds pas ;}$$

$$E_4 - E_2 = -0,85 - (-3,40) = 2,55 \text{ eV} \quad \rightsquigarrow \text{corresponds ;}$$

Il s'agit donc de l'état $n = 4$.

e. Représentation des absorptions :



10 Exercices du chapitre 5

Pigment ou colorant ?

5.1 N° 3 p. 80 – Safran

5.2 N° 4 p. 80 – Les anthocyanidines

Couleur d'un mélange

5.3 N° 8 p. 81 – Absorption spectrum

5.4 N° 17 p. 83 – Un colorant complexe

Extractions

5.5 N° 13 p. 82 – QCM

5.6 N° 16 p. 82 – Chromatographie du paprika