

Chapitre 4

I – Pigments et colorants

Les pigments sont des substances colorées finement divisées dispersées dans un milieu où elles sont insolubles tandis que les colorants y sont solubles.

Leur origine peut être naturelle, synthétique ou artificielle.

Pigments : peintures, encres, produits cosmétiques. Colorants : industrie alimentaire, textiles.

II – Substances colorées

1) Couleur d'une solution

La couleur apparente d'une solution résulte de la superposition des radiations de la lumière blanche transmises par la solution.

2) Absorbance

L'absorbance A d'une solution est une grandeur sans unité : elle caractérise l'aptitude des espèces présentes dans une solution à absorber une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée.

L'appareil permettant la mesure de cette absorbance est le **spectrophotomètre**.

Les mesures de A effectuées pour différentes longueurs d'onde de la lumière blanche permettent d'obtenir le spectre d'absorption d'une solution. Tout pic d'absorption caractérisé par des valeurs de A maximale correspond à un ensemble de longueur d'onde d'une même couleur, celle absorbée.

3) Synthèse soustractive

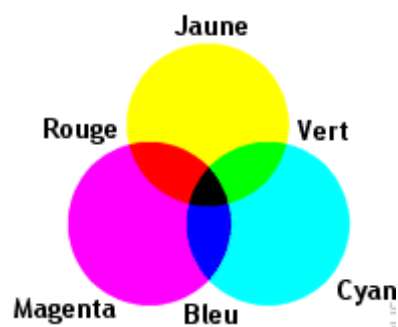
Il est possible de déterminer la couleur d'une solution grâce au cercle de la synthèse soustractive.

Ex : solution de sulfate de cuivre

Elle absorbe le rouge et sa couleur apparente est proche du cyan.

Une solution qui absorbe une couleur transmet la couleur complémentaire qui sera celle apparente de la solution.

Dans le cas d'un mélange de deux solutions colorées, la couleur obtenue résulte de la synthèse soustractive : les radiations absorbées par chaque solution le sont également par le mélange.



III – Séparation et identification d'espèces colorées

1) Extraction solide-liquide

La matière contenant les pigments ou colorants est plongée dans un solvant qui les dissout.

2) Séparation et identification par chromatographie

Elle permet de séparer un mélange de substances par différence de solubilité dans l'éluant et d'identifier une substance par comparaison avec une substance étalon. Dans les mêmes conditions expérimentales (T, P, PF et PM), deux substances migrent toujours de la même façon : **deux taches placées à la même hauteur sur une même plaque représentent la même espèce.**

IV – Loi de Beer-Lambert

1) Énoncé

L'absorbance A d'une solution est proportionnelle à la concentration molaire c de l'espèce chimique responsable de sa couleur.

Sans unité $A = k \times c$
 $L \cdot mol^{-1} \quad mol \cdot L^{-1}$

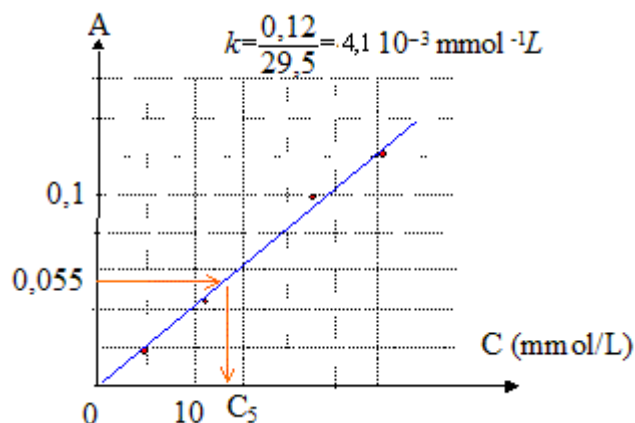
k, coefficient de proportionnalité, dépend de la longueur d'onde, de la nature de l'espèce et de l'épaisseur de la solution traversée.

2) Application au dosage

Doser une espèce chimique en solution, c'est déterminer la concentration de cette espèce.

Le dosage spectrophotométrique est une technique utilisée pour les espèces colorées. Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'un ensemble de solutions de concentrations connues et croissantes (échelle de teintes) à une longueur d'onde donnée.

Il est possible de tracer une courbe d'étalonnage $A = f(C)$. Cette courbe permet de déterminer par calcul ou graphiquement la valeur de la concentration inconnue d'une solution identique à partir de la mesure de son absorbance.



V – Décrire l'évolution d'un système chimique

1) Le système chimique (2°)

Décrire un système chimique, c'est présenter :

- la nature et l'état physique des espèces : (s), (l), (g) ou (aq)
- leurs quantités de matière
- les conditions de température et de pression notées P et T

2) La réaction chimique (2°)

La transformation observable qui se produit au cours d'une réaction chimique peut être modélisée par une équation de réaction qui respecte les lois de conservations des éléments et des charges.

3) Évolution du système

Lors de la transformation chimique, les réactifs disparaissent tandis que les produits apparaissent donc leur quantité varie à chaque instant. Pour décrire cette évolution, il faut introduire une grandeur nouvelle notée x et appelée **avancement de la réaction**, s'exprimant comme la quantité de matière en **mole**. Il décrit la composition du système chimique pour chaque quantité de réactif ayant disparu et donne les quantités de produits formés à ce même moment.

4) Comment exprimer les différentes quantités de matières ? $aA + bB \rightarrow cC + dD$

● **Réactifs** : nous partons d'une quantité initiale $n_i(R)$, la quantité $n(R)$ va diminuer au fur et à mesure que la réaction se produit. **La quantité consommée est proportionnelle à l'avancement x de la réaction et au coefficient qui le précède dans l'équation.**

$n(R) = \text{quantité initiale} - \text{quantité consommée}$

$$n(A) = n_i(A) - ax$$

$$n(B) = n_i(B) - bx$$

● **Produits** : nous partons d'une quantité initiale $n_i(P)$ nulle, la quantité $n(P)$ va augmenter au fur et à mesure que la réaction se produit. **La quantité formée est proportionnelle à l'avancement x de la réaction et au coefficient qui le précède dans l'équation.**

$n(P) = \text{quantité initiale} + \text{quantité formée} = \text{quantité formée}$

$$n(C) = n_i(C) + cx = cx$$

$$n(D) = n_i(D) + dx = dx$$

$$\text{car } n_i(C) = n_i(D) = 0$$

VI – Construire un tableau d'avancement

1) État initial

Il définit les quantités initiales des réactifs et des produits :

$$n_i(A) \quad n_i(B) \quad n_i(C) = 0 \quad n_i(D) = 0$$

2) Compléter un tableau d'avancement

Équation		a A	+ b B	→ c C +	d D
État du système	Avancement de la réaction	n(A)	n(B)	n(C)	n(D)
E.I.	$x = 0 \text{ mol}$	$n_i(A)$	$n_i(B)$	$n_i(C) = 0$	$n_i(D) = 0$
E.C.T.	x	$n_i(A) - ax$	$n_i(B) - bx$	cx	dx
E.F.	x_{\max}	$n_i(A) - ax_{\max}$	$n_i(B) - bx_{\max}$	cx_{\max}	dx_{\max}

3) Définir l'état final

La réaction s'arrête quand l'un ou l'autre des réactifs a complètement disparu. Cela signifie que la quantité finale de ce réactif est nulle. Il est dit **réactif limitant**, l'autre étant le **réactif en excès**.

$$n(A) = n_i(A) - ax_{\max} = 0$$

$$n(B) = n_i(B) - bx_{\max} = 0$$

Si la réaction s'arrête à cause de la disparition du réactif A, l'expression de l'avancement maximal est : $x_{\max} = n_i(A) / a$. Par contre, le réactif B disparaît en premier : $x_{\max} = n_i(B) / b$

Lorsqu'on ignore lequel des réactifs est celui qui limite la réaction, il faut calculer les deux x_{\max} , les comparer et **choisir la valeur la plus petite**.

Si les deux réactifs sont **limitant**, les conditions sont **stœchiométriques** :

$$x_{\max} = n_i(A) / a = n_i(B) / b$$

VII - Exercices

Exercice I Absorbance et concentration

Un spectrophotomètre, réglé sur $\lambda = 640 \text{ nm}$, permet les mesures suivantes de l'absorbance d'une solution de bleu patenté :

Solutions	S ₄	S ₃	S ₂	S ₁	S ₀
c (mol.L ⁻¹)	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00
Absorbance A	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$19,5 \cdot 10^{-2}$	$25,5 \cdot 10^{-2}$	$32,0 \cdot 10^{-2}$

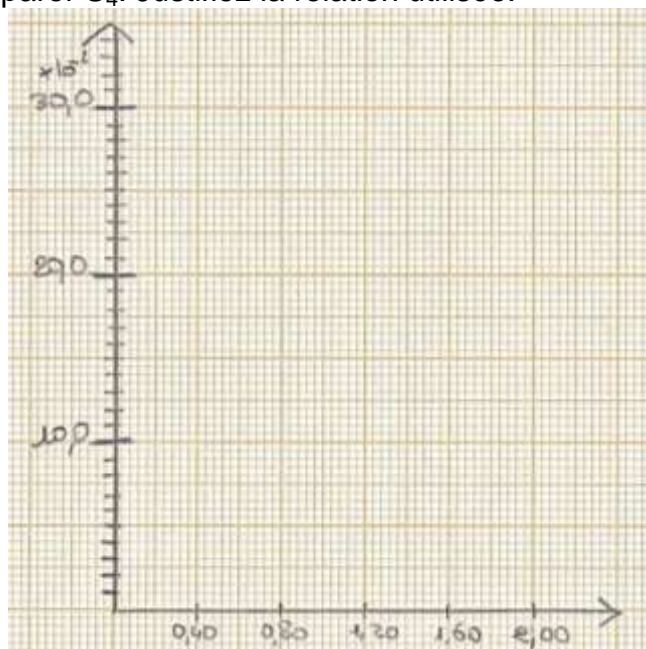
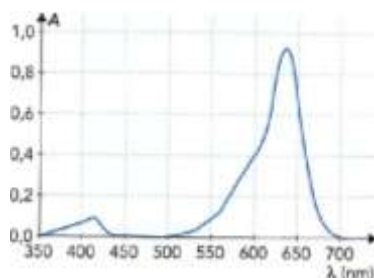
1) 25 mL de la solution S₄ ont été préparés à partir de la solution S₀. Exprimez et calculez le volume de prélèvement de solution mère S₀ pour préparer S₄. Justifiez la relation utilisée.

2) Sur la feuille de papier millimétré fournie (à compléter, seule l'échelle est indiquée), tracez la courbe d'étalonnage $A = f(c)$. Justifiez le fait que la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

3) La couleur bleue d'une solution de bain de bouche est due à la présence de bleu patenté. Dans les mêmes conditions de mesure, l'absorbance de cette solution vaut $A_b = 0,225$. Construisez sur la courbe puis donnez la concentration de cette solution.

4) Le spectre d'absorption de la solution de bleu patenté $A = f(\lambda)$ est donnée sur la page suivante. Justifiez le choix de 640 nm pour les mesures.

5) Connaissant la couleur bleue de la solution, justifiez la couleur de la radiation $\lambda = 640 \text{ nm}$.



Exercice II Expérience de Lavoisier

En 1775, Antoine-Laurent de Lavoisier montra par l'expérience suivante que le dioxygène était l'un des constituants de l'air. Il fit réagir $6,082 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de mercure en présence d'un volume d'air contenant 0,18 g de dioxygène et obtint 2,38 g de « matière rouge » ou oxyde de mercure II.

1) Présentez les données.

2) Vérifiez en rédigeant soigneusement que 0,18 g de dioxygène contient $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de dioxygène. Donnée : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

3) Complétez les deux premières lignes du tableau avec les **grandeurs**. Précisez les valeurs des quantités initiales pour l'E.I.

Équation		2 Hg(l)	+	O ₂ (g)	→	2 HgO(s)
Quantité de matière		n(Hg)		n(O ₂)		n(HgO)
E.I.	x =					
E.C.T.	x					
E.F.	x _{max} =					
Bilan						

4) Complétez le début de la dernière ligne puis rédigez une recherche d'avancement maximal et déterminez la valeur de x_{max} . Précisez clairement le réactif limitant.

5) Réalisez un bilan de matière (calcul et résultat) dans la 2^{ème} partie de la dernière ligne.

6) Exprimez et calculez la masse d'oxyde de mercure II. Comparez la valeur obtenue à la masse pesée par Lavoisier et concluez. Donnée : $M(\text{HgO}) = 216,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Correction

Exercice I

1) Solution fille $C_f = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$
 $V_f = 25 \text{ mL} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

Solution mère $C_0 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
 $V_0 = ?$

La quantité de matière présente dans le prélèvement de solution mère est égale à celle présente dans la solution fille :

$$n_f = n_0$$

$$C_f V_f = C_0 V_0$$

$$V_0 = C_f V_f / C_0 = 0,40 \times 2,5 \cdot 10^{-2} / 2,0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ L soit } 5,0 \text{ mL}$$

2) Courbe d'étalonnage $A = f(c)$

- grandeurs + unités
- titre
- droite à la règle
- droite passant par 0

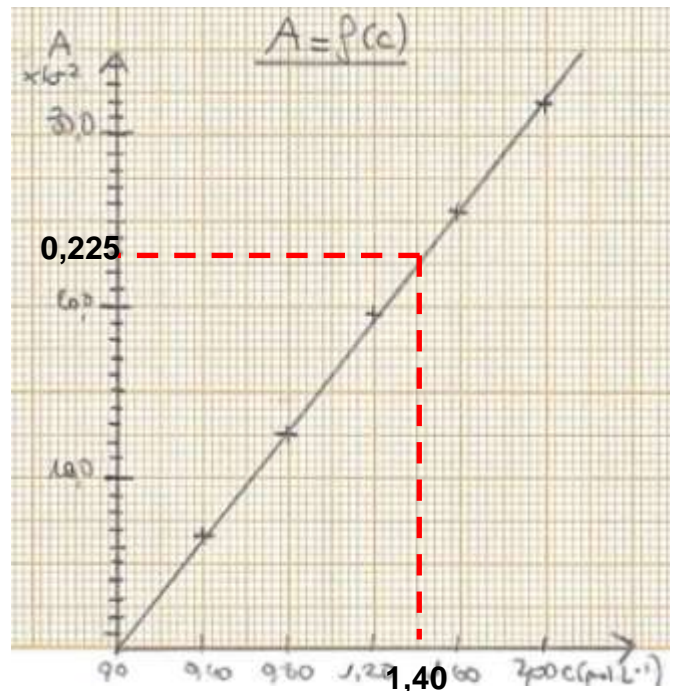
La courbe obtenue est une droite passant par l'origine. La loi de Beer-Lambert exprime la proportionnalité entre l'absorbance de la solution et sa concentration ce qui est vérifiée par l'allure de la courbe.

3) $A_b = 0,225$.

Construction sur la courbe : $c = 1,40 \text{ mol.L}^{-1}$

4) Le fonctionnement du spectrophotomètre est optimal à la valeur de λ pour laquelle l'absorbance est maximale. La courbe présente un maximum pour cette valeur donc c'est elle qu'il fallait choisir.

5) Une solution apparaît de la couleur complémentaire à celle absorbée. Elle apparaît bleue dont la couleur complémentaire est jaune donc $\lambda = 640 \text{ nm}$ est une radiation dans le jaune.



Exercice II

1) $n_i(\text{Hg}) = 6,082 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ $m_i(\text{O}_2) = 0,18 \text{ g}$ $m_f(\text{HgO}) = 2,83 \text{ g}$

2) $M(\text{O}_2) = 2 \times M(\text{O}) = 2 \times 16,0 = 3,20 \cdot 10^1 \text{ g.mol}^{-1}$

$n_i(\text{O}_2) = m_i(\text{O}_2) / M(\text{O}_2) = 0,18 / 3,20 \cdot 10^1 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol de dioxygène.}$

3) Équation		2 Hg(l)	+	O ₂ (g)	→	2 HgO(s)
Quantité de matière		n(Hg)		n(O ₂)		n(HgO)
E.I.	x = 0	$n_i(\text{Hg}) = 6,082 \cdot 10^{-1}$		$n_i(\text{O}_2) = 5,6 \cdot 10^{-3}$		$n_i(\text{HgO}) = 0$
E.C.T.	x	$n_i(\text{Hg}) - 2x$		$n_i(\text{O}_2) - x$		$n_i(\text{HgO}) + 2x = 2x$
E.F.	$x_{\text{max}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$	$n_f(\text{Hg}) = n_i(\text{Hg}) - 2x_{\text{max}}$ $= 6,082 \cdot 10^{-1} - (2 \times 5,6 \cdot 10^{-3})$ $= 5,970 \cdot 10^{-1}$		$n_f(\text{O}_2) = n_i(\text{O}_2) - x_{\text{max}}$ $= 5,6 \cdot 10^{-3} - 5,6 \cdot 10^{-3} = 0$		$n_f(\text{HgO}) = 2x_{\text{max}}$ $= 2 \times 5,6 \cdot 10^{-3}$ $= 1,12 \cdot 10^{-2}$

4) Si Hg est le réactif limitant :

$$n_f(\text{Hg}) = n_i(\text{Hg}) - 2x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = n_f(\text{Hg}) / 2 = 6,082 \cdot 10^{-1} / 2$$

$$x_{\text{max}} = 3,041 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

O₂ est le réactif limitant et x_{max} vaut $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

6) $m_f(\text{HgO}) = n_f(\text{HgO}) \times M(\text{HgO}) = 1,12 \cdot 10^{-2} \times 216,6 = 2,43 \text{ g} / \text{à } 2,38 \text{ g}$

Cette valeur est très proche de celle mesurée par Lavoisier (avec d'éventuelles pertes de produits).

Si O₂ est le réactif limitant :

$$n_f(\text{O}_2) = n_i(\text{O}_2) - x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = n_i(\text{O}_2)$$

$$x_{\text{max}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$