

Chapitre 7 Les solutions colorées

Manuel pages 114 à 127

Choix pédagogiques.

Ce chapitre a pour objectif d'illustrer les points suivants du programme :

- dosage de solutions colorées par étalonnage ;
- loi de Beer-Lambert.

Pour l'aborder, il est préférable que le chapitre « Couleur des objets » (pages 46 à 63) et la synthèse soustractive en particulier aient déjà été traités.

Les activités de ce chapitre permettent d'étudier l'action d'une solution transparente colorée sur la lumière blanche, de façon qualitative tout d'abord, par la réalisation d'un spectre lumineux, puis de façon quantitative en utilisant un spectrophotomètre. Un dosage spectrophotométrique par étalonnage est proposé.

Des animations et des simulations ont été créées pour illustrer ce chapitre et aider à sa compréhension. Elles sont disponibles dans le manuel numérique enrichi.

Double page d'ouverture

Boissons rafraîchissantes

Cette photographie présente différentes solutions colorées. Il s'agit de faire émerger de la discussion l'analogie avec l'action de filtres colorés (activité 2 du chapitre 3, page 49). Il est important de constater que la lumière traverse ces solutions colorées : elles sont transparentes. Cette propriété est nécessaire pour définir par la suite la notion d'absorbance.

Un mélange de solutions colorées

Sur cette photo, le mélange de solutions jaune et bleue apparaît vert. La discussion permet de poursuivre l'analogie avec les filtres colorés en rappelant le principe de la synthèse soustractive.

Quartier des tanneurs dans la Médina de Marrakech, au Maroc

La réponse des élèves à la question posée : « Comment savoir si ces solutions sont très concentrées en colorant ? » devrait être qualitative : plus la couleur est « intense », plus la solution est concentrée. L'évaluation d'une concentration à partir d'une échelle de teintes, effectuée en seconde, sera peut-être citée. La discussion doit amener à la nécessité d'introduire une grandeur quantitative permettant de « mesurer l'intensité de la couleur ».

Découvrir et réfléchir

Activité documentaire 1 : Solutions colorées et lumière blanche

Commentaires. Cette activité permet de prolonger la discussion engagée grâce à la deuxième activité sur la synthèse soustractive. Les objectifs sont les suivants :

- montrer que la lumière se comporte comme un filtre coloré ;
- retrouver le principe de la synthèse soustractive dans le cas du mélange.

Lors de l'activité, on peut également réinvestir les notions de couleur complémentaire (en mettant à disposition des élèves un cercle chromatique).

À l'aide d'un dispositif facile à construire et à utiliser pour une observation en classe, on crée et on projette le spectre de la lumière blanche, puis on observe sa modification lorsque la lumière blanche traverse une solution colorée.

Liste du matériel : rétroprojecteur + écran de projection, réseau dispersif + pince pour le fixer, feuille cartonnée, cuve en plastique.

Liste des solutions : eau, solution de bleu patenté V, de jaune tartrazine, de sirop de menthe.

Réponses

1. Observer

- a.** Certaines couleurs sont absentes des spectres lorsque la cuve contient une solution colorée : pour le jaune tartrazine, il manque le bleu ; pour le bleu patenté, il manque le jaune et rouge.
- b.** Pour le sirop de menthe, il manque la plage du bleu, comme le jaune tartrazine, et la plage du jaune-rouge, comme le bleu patenté.

2. Interpréter

- a.** Le bleu patenté absorbe la lumière jaune-rouge, le jaune tartrazine absorbe la lumière bleue.
- b.** La couleur de la solution est la couleur complémentaire de celle qui est absorbée.
- c.** On peut supposer que le sirop de menthe contient du bleu patenté et du jaune tartrazine.

3. Conclure

La couleur de la solution est obtenue en « retirant des lumières colorées à la lumière incidente » (chapitre 3, page 53). Ainsi, une solution de couleur verte, lorsqu'elle est éclairée en lumière blanche, a absorbé le bleu et le rouge : il ne reste que le vert, qui est la couleur observée.

Activité expérimentale 2 : Utilisation d'un spectrophotomètre

Commentaires. Dans la première partie de l'activité, les élèves découvrent le spectrophotomètre et apprennent à l'utiliser en réalisant des spectres d'absorption (à distinguer du « spectre lumineux » réalisé dans l'activité 2). L'observation des spectres permet d'identifier la longueur d'onde la plus absorbée (notée λ_m). À partir de quelques mesures, la proportionnalité entre la grandeur « absorbance » mesurée par le spectrophotomètre et la concentration de l'espèce colorée est suggérée. La deuxième partie consiste en une démarche d'investigation destinée à la découverte du principe d'un dosage par étalonnage reposant sur cette loi de proportionnalité. Il n'est probablement pas envisageable, à ce stade, d'attendre des élèves l'élaboration d'une gamme d'étalonnage. Sauf indication du professeur, les élèves réaliseront trois spectres (sirop de menthe, jaune tartrazine, bleu patenté) et utiliseront les valeurs $A_{\max}$ pour les deux longueurs d'onde relevées. Les élèves seront probablement confrontés au problème de saturation de l'appareil, ce qui permettra une discussion sur le choix de la concentration de la solution à doser et de son éventuelle dilution.

Remarque : en fonction de la marque du sirop de menthe, les colorants peuvent être de nature différente.

Liste du matériel : spectrophotomètre, cuves, fioles jaugées, pipettes graduées, bécher.

Liste des solutions : eau, solutions de bleu patenté V ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $11,6 \text{ mg.L}^{-1}$, et $0,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) de jaune tartrazine ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 16 mg.L^{-1} , et $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), sirop de menthe pur.

Réponses

1. Observer

Solution	Longueur d'onde	$A_{\max}$
S_1	$\lambda_m = 640 \text{ nm}$	$A_{\max}^1 \dots \times 1,1$
S'_1	$\lambda_m = 640 \text{ nm}$	$A_{\max}^{1'} \dots \times 0,55$
S_2	$\lambda_m = 425 \text{ nm}$	$A_{\max}^2 \dots \times 1,7$
S'_2	$\lambda_m = 425 \text{ nm}$	$A_{\max}^{2'} \dots \times 0,85$
S_3	$\lambda_{m1} = 640 \text{ nm}$	$A_{640}^3 \dots \times 0,55$
	$\lambda_{m2} = 425 \text{ nm}$	$A_{425}^3 \dots \times 0,85$

2. Interpréter

a. Le mélange correspond à une dilution de moitié des colorants.

Bleu patenté V, concentration $c'_1 = 0,50 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Jaune tartrazine, concentration $c'_2 = 0,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

b. Lorsqu'on dilue de moitié, $A_{\max}$ est divisée par 2 et $\lambda_{\max}$ est inchangée.

c. Le spectre de la solution S_3 semble être la somme des spectres S_1 et S_2 (on peut le faire vérifier en construisant la somme $S_1 + S_2$ à l'aide d'un tableur).

3. Conclusion

a. $A_{\max}$ semble proportionnel à la concentration : $A_{\max} = \alpha c$, où α est une constante spécifique de l'espèce et de la longueur d'onde.

b. Le spectre d'absorption d'une solution d'un mélange d'espèces colorées est la somme des spectres de chaque espèce prise isolément à la concentration qu'elle a dans le mélange.

Démarche d'investigation

4. Formuler des hypothèses

Il s'agit d'utiliser la relation de proportionnalité établie précédemment entre l'absorbance et la concentration.

Il est important que l'élève rédige correctement les calculs et le protocole.

Protocole

- Préparer une solution de sirop de menthe en diluant, de façon contrôlée le sirop commercial. Pour une dilution au dixième, par exemple, introduire 10,0 mL de sirop de menthe pur prélevé dans une fiole jaugée de 100,0 mL à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Effectuer le blanc avec de l'eau distillée.
- Réaliser le spectre d'absorption des solutions de bleu patenté V (S_1) et de jaune tartarazine (S_2) de concentrations connues. Relever les absorbances maximales et les longueurs d'onde correspondantes.
- Réaliser le spectre d'absorption du sirop de menthe dilué (spectre 3), relever l'absorbance aux longueurs d'onde identifiées précédemment.
- Compléter le tableau suivant.

Spectre 1	$\lambda_m = 640 \text{ nm}$	$A_{640}^1 = \dots$	$\dots$	$\dots$
Spectre 2	$\lambda_m = 425 \text{ nm}$	$A_{425}^2 = \dots$	$\dots$	$\dots$
Spectre 3	$\lambda_m = 640 \text{ nm}$	$A_{640}^3 = \dots$	$\lambda_m = 425 \text{ nm}$	$A_{425}^3 = \dots$

Le calcul permettant de déterminer les concentrations des colorants est le suivant :

$$\left. \begin{array}{l} A_{640}^1 = \alpha c_B^1 \\ A_{640}^3 = \alpha c_B^3 \end{array} \right\} \frac{A_{640}^1}{A_{640}^3} = \frac{c_B^1}{c_B^3} \Rightarrow c_B = 10 \frac{A_{640}^3}{A_{640}^1} c_B^1$$

avec : c_B , concentration du bleu patenté dans le sirop de menthe pur ;

c_B^3 , concentration du bleu patenté dans le sirop de menthe dilué : $c_B = 10 c_B^3$;

c_B^1 , concentration du bleu patenté dans solution S_1 .

De même, en notant c_J les concentrations du jaune de tartrazine : $c_J = 10 \frac{A_{425}^3}{A_{425}^2} c_J^2$.

2. Expérimenter pour conclure

Les élèves réalisent les dilutions et les spectres d'absorption.

Pour gagner du temps, il est possible de réexploiter les spectres réalisés au début de l'activité.

Une dilution au $1/10^e$ du sirop de menthe convient ; faute de temps, on peut le suggérer aux élèves.

La comparaison des résultats doit amener à une discussion quant à la détermination du coefficient de proportionnalité qui devrait être plus précise. On peut ainsi faire émerger l'idée de la construction d'une gamme d'étalonnage qui sera mise en œuvre dans l'activité 3.

D'autre part, il est aussi possible de faire remarquer que le choix de la mesure d'absorbance à 425 nm pour le jaune tartrazine n'est pas le plus pertinent, puisque le bleu patenté absorbe également à cette longueur d'onde.



Activité expérimentale 3 : Dosage spectrophotométrique

Commentaire. Cette activité permet de mettre en œuvre une méthode de dosage par étalonnage. Elle fait écho aux méthodes de dosage qualitatif utilisant une échelle de teinte effectuée en classe de seconde (page 251 du livre de seconde) sous une version quantitative utilisant une mesure d'absorbance.

Liste du matériel : spectrophotomètre, cuves, tubes à essais, fiole jaugée 100 mL, pipette jaugée 10,0 mL, 2 burettes graduées pour mesurer les volumes de solution et d'eau à introduire dans les tubes à essais.

Liste des solutions : sirop de curaçao, solution de bleu brillant ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Attention, dans certaines versions du manuel, il est écrit ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui est une erreur.

Remarque : le bleu brillant est souvent commercialisé sous le nom d'*érioglaucine disodium salt*, de masse molaire $792,84 \text{ g.mol}^{-1}$.

Réponses

1. Observer

- a. Les deux spectres ont la même allure (les variations de A_λ avec λ sont les mêmes).
- b. le quatrième tube à essais a la coloration la plus proche

2. Interpréter

- a. L'espèce colorée présente dans le curaçao semble être du bleu brillant (spectres de même allure). Il peut y avoir d'autres espèces (du sucre par exemple) qui ne sont pas colorées.
- b. La longueur de solution traversée n'est pas la même si les récipients ne sont pas de même taille. L'intensité de la couleur peut alors sembler différente pour des solutions de même concentration (on peut ici faire émerger l'idée que l'absorbance dépend aussi de la longueur de la cuve).

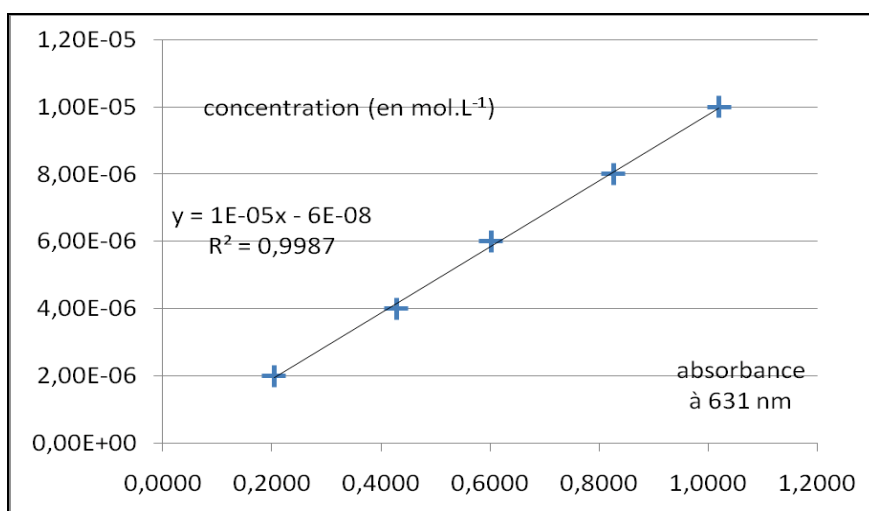
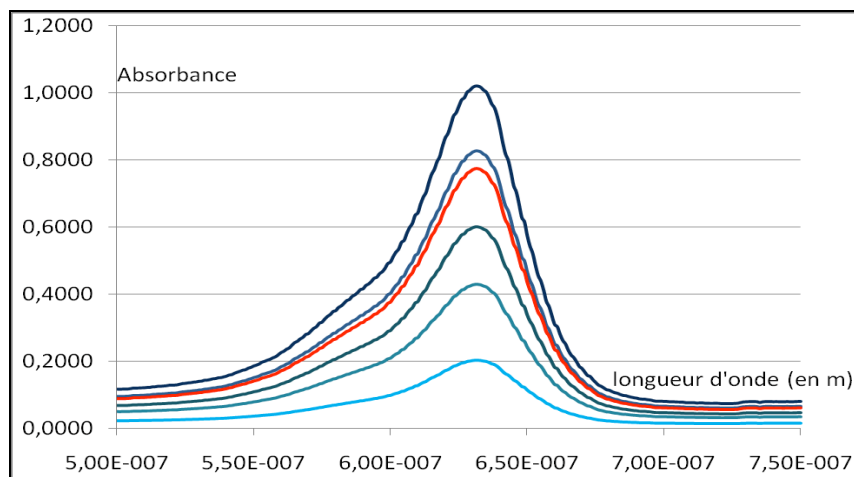
3. Conclure

a. $c = c_1 \frac{V}{V + V'}$.

tube à essais	1	2	3	4	5
concentration ($\times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)	2,0	4,0	6,0	8,0	10

- b. Une première estimation est de ($8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)

c.



d. $A_{\max} = 1,02 \times 10^{-6} c_i$. Il faut ici signaler aux élèves que l'ordonnée à l'origine est très petite devant les valeurs mesurées de l'absorbance, et qu'il faut donc la négliger dans l'écriture de l'équation de la droite (droite passant par l'origine). Ils verront ainsi l'accord avec la loi de Beer-Lambert.

e. $c' = 7,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$c = 7,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

f. L'œil donne une moins bonne précision, mais un résultat convenable.

Exercices

Exercices d'application

5 minutes chrono !

1. Mots manquants

- a. filtre
- b. complémentaire
- c. jaune ; spectrophotomètre
- d. l'absorbance ; la longueur d'onde
- e. étalon ; Beer-Lambert

2. QCM

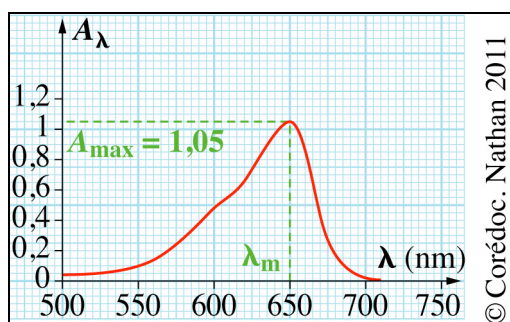
- a. Verte.
- b. Proportionnelle à c et à ℓ .
- c. $A_{\max}$ dépend de c mais pas λ_m .
- d. $1,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- e. D'une même espèce chimique pour des solutions de concentrations différentes.

Mobiliser ses connaissances

Absorbance d'une solution et loi de Beer-Lambert (§1 du cours)

3. a. Le β -carotène absorbe le bleu. Il apparaît de la couleur complémentaire : l'orangé.
b. La chlorophylle a absorbe le bleu et le rouge. Elle apparaît de la couleur non absorbée : le vert.

4. a. On repère sur le graphique l'absorbance maximale $A_{\max} = 1,05$ et son abscisse $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$.



- b. Le bleu de méthylène absorbe beaucoup les radiations correspondant à la couleur orange (autour de 650 nm). Sa couleur est le complémentaire de l'orange, c'est-à-dire le bleu : il porte donc bien son nom.

5 a. On a : $A_{400} = \epsilon_{400} \ell c_1$ et $A'_{400} = \epsilon_{400} \ell c_2$.

La concentration de curcumine dans le mélange est : $\frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2}$,

$$\text{donc } A''_{400} = \epsilon_{400} \ell \left(\frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} \right).$$

$$\text{Donc } A''_{400} = \frac{1}{2} (A_{400} + A'_{400}) = 0,85.$$

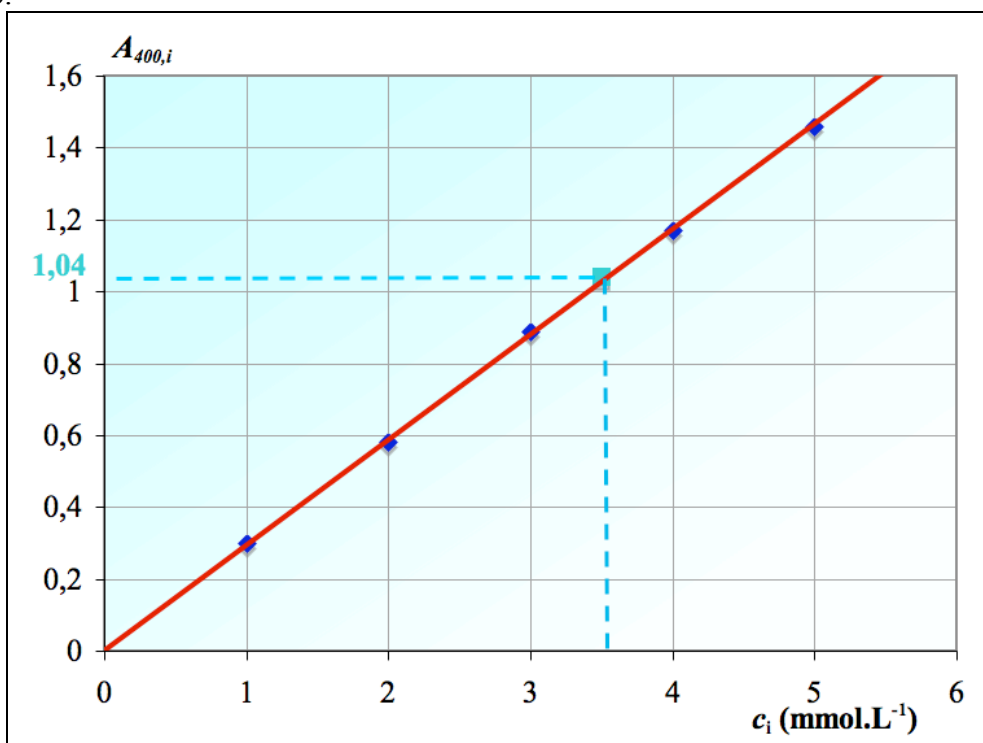
Dosage spectrophotométrique par étalonnage (§3 du cours)

6. La concentration molaire c s'exprime grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$c = \frac{A_{450}}{\epsilon \ell}.$$

La concentration massique c_m est : $c_m = cM = \frac{A_{450}}{\epsilon \ell} M = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$.

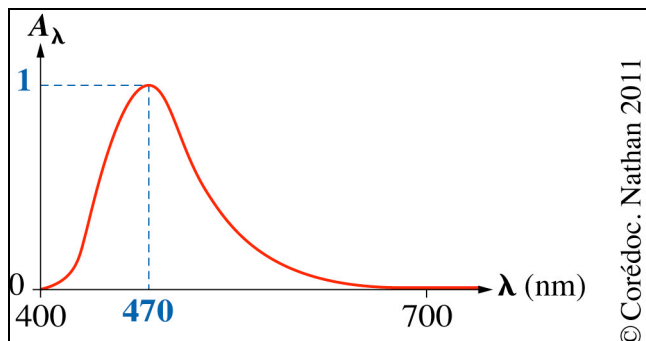
7. a. et b.



c. Sur le graphique, on lit : $c' = 3,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

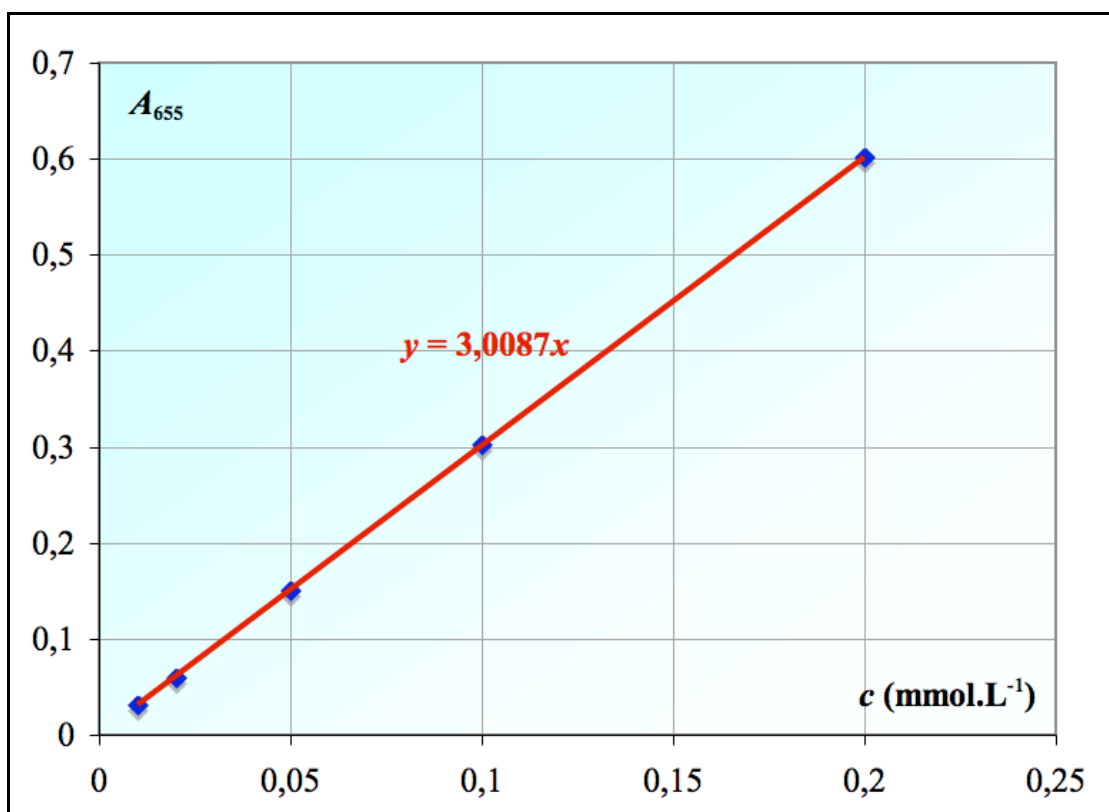
Utiliser ses compétences

8. a. Il s'agit du bleu.
b.



9. a.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Dilution	$1/5^e$	$1/10^e$	$1/20^e$	$1/50^e$	$1/100^e$
Concentration en Cu^{2+} (mol.L^{-1})	0,20	0,10	0,050	0,020	0,010
A_{655}	0,601	0,302	0,151	0,06	0,031



- b. L'équation de la droite donnée par le tableur est : $A = 3,00 \times c$, avec c en mol.L^{-1} .

- c. De l'équation de la droite, on déduit : $c_0 = \frac{A_{655}}{3,00} = 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

10. a. Au maximum d'absorption, $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$.

b. D'après la loi de Beer-Lambert : $A_{\max} = \epsilon_{\lambda_m} \ell c$, donc $\epsilon_{\lambda_m} = \frac{A_{\max}}{\ell c}$.

Sur le graphique, on lit : $A_{\max} = 1,0$.

$$\text{A.N. : } \epsilon_{\lambda_m} = \frac{1}{1,0 \times 4,0 \times 10^{-5}} = 2,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ Lcm}^{-1}.$$

c. D'après la loi de Beer-Lambert : $A_{\max} = \epsilon_{\lambda_m} \ell c$, donc $c = \frac{A_{\max}}{\ell \epsilon_{\lambda_m}}$.

$$\text{A.N. : } c = \frac{0,75}{1,0 \times 2,5 \times 10^4} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

12. 1. a. Sur le graphique, on lit : $\lambda_m = 510 \text{ nm}$.

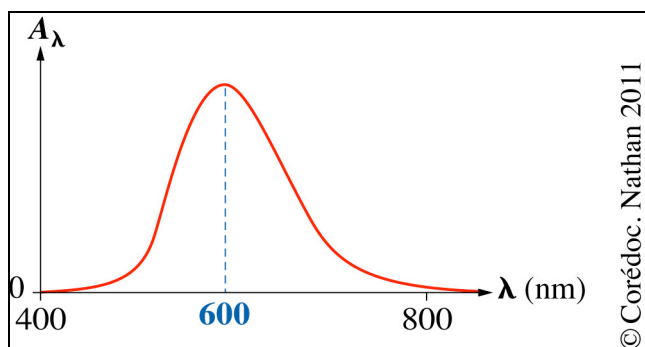
b. La couleur absorbée correspondant à 510 nm est le bleu-vert. La couleur de la solution (couleur complémentaire) est, d'après le cercle chromatique, rouge rosé. C'est bien ce que montre la photo.

2. Lorsqu'on ajoute du solvant, on dilue la solution. Le spectre garde la même allure (même variations, même λ_m) mais l'absorbance diminue.

3. a. $A_{\max} = 0,42$ pour $\lambda_m = 510 \text{ nm}$.

b. D'après la loi de Beer-Lambert : $\epsilon_{510} = \frac{A_{\max}}{c \ell} = \frac{0,42}{7,7 \times 10^{-2} \times 1} = 5,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4. Le maximum d'absorption a lieu pour la couleur complémentaire du bleu, l'orange, au voisinage de 600 nm.



13. a. Réaliser le spectre de solution commerciale. Le blanc sera la solution d'iodure de potassium.

Déterminer la longueur d'onde λ_m correspondant au maximum d'absorption. Les mesures seront effectuées à cette longueur d'onde.

b. L'absorbance saturé, la solution est trop concentrée. La diluer diminuera l'absorbance sans modifier l'allure des variations de A_λ avec λ .

c. La gamme d'étalonnage doit encadrer la concentration à évaluer. On peut choisir par exemple, autour de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration (mol.L^{-1})	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-3}$

Pour préparer $V = 100 \text{ mL}$ de la solution S_i de concentration c_i , on doit prélever un volume v_i de la solution mère de concentration c_0 tel que : $c_i = c_0 \frac{v_i}{V} \Rightarrow v_i = V \frac{c_i}{c_0}$.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Volume v_i (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Les solutions diluées seront préparées dans des fioles jaugées de 100,0 mL ; pour prélever les volumes v_i avec précision, le plus simple est d'utiliser une burette graduée. Des pipettes jaugées peuvent être utilisées, mais il faudra réaliser plusieurs prélèvements.

14. a. La couleur de la solution est jaune, la couleur absorbée est la couleur complémentaire, le violet (longueur d'onde 420 nm). Le maximum d'absorption de la solution acide se situe autour de cette longueur d'onde. Il s'agit de la courbe 3.

b. Le spectre 1 correspond à une seule forme (un maximum d'absorption), c'est donc celui de la forme basique. Le spectre 2 correspond au mélange.

c. Le maximum d'absorption de la forme basique se situe au voisinage de 600 nm (couleur orange). La solution est donc bleue (couleur complémentaire de l'orange). Le mélange absorbera le bleu et le jaune. Il sera vert.

15. D'après la loi de Beer-Lambert pour les mélanges :

$$\begin{cases} A_{480} = \epsilon_{480}^C \ell c_C + \epsilon_{480}^B \ell c_B \\ A_{690} = \epsilon_{690}^C \ell c_C + \epsilon_{690}^B \ell c_B \end{cases}, \text{ en notant } \epsilon_{480}^B \text{ et } \epsilon_{480}^C \text{ les coefficients d'absorption molaire}$$

de B et C à 480 nm et ϵ_{690}^B et ϵ_{690}^C les coefficients d'absorption molaire de B et C à 690 nm.

Les spectres de chaque colorant permettent d'évaluer les coefficients d'absorption :

Colorant	A_{480}	ϵ_{480}	A_{690}	ϵ_{690}
B	0,25	$\frac{0,25}{\ell c}$	1,3	$\frac{1,3}{\ell c}$
C	1,1	$\frac{1,1}{\ell c}$	≈ 0	≈ 0

Le système d'équation devient :

$$\begin{cases} A_{480} = \frac{1,1}{c} c_C + \frac{0,25}{c} c_B \\ A_{690} = \frac{1,3}{c} c_B \Rightarrow c_B = \frac{A_{690}}{1,3} c = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{On en déduit : } c_C = \frac{c}{1,1} \left(A_{480} - \frac{0,25}{c} c_B \right) = 0,20.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .$$
