

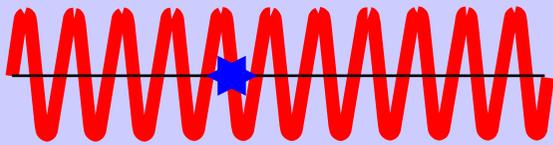
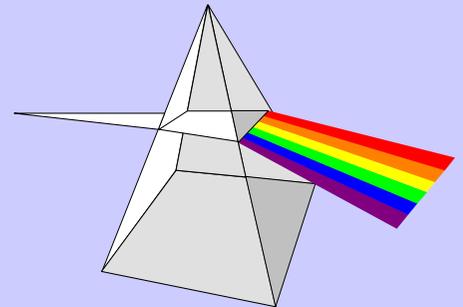


Transitions électroniques et énergie lumineuse.

Les couleurs.

Lumière

En 1669, Sir Isaac Newton fit passer un rayon de soleil à travers un prisme en verre. Cette expérience lui permit de constater que la lumière blanche peut être décomposée en différentes composantes de couleurs.



Au sortir du prisme, chaque rayon lumineux est une onde électromagnétique monochromatique caractérisée par une longueur d'onde λ et une énergie E , avec $E = h \cdot c / \lambda$

L'œil humain ne peut percevoir que certaines ondes électromagnétiques : celles qui sont caractérisées par des longueurs d'onde allant de 3900 à 7800 Å.

En moyenne, rouge : $\lambda = 6500$ Å ; orange : $\lambda = 6000$ Å ; jaune : $\lambda = 5800$ Å ; vert : $\lambda = 5200$ Å ; bleu : $\lambda = 4700$ Å ; violet : $\lambda = 4100$ Å. Le rayonnement rouge est donc le moins énergétique.

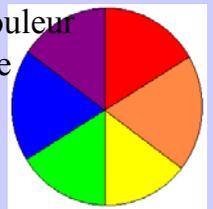
Couleurs

Si les objets ont une couleur, c'est soit parce qu'ils émettent, soit qu'ils absorbent une partie des ondes lumineuses.

Par exemple, un pointeur laser émet un rayonnement rouge. Par contre, les feuilles des arbres semblent vertes parce qu'elles absorbent le rouge (et le bleu).

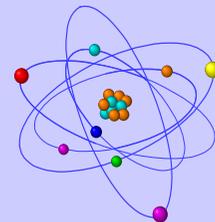


Un objet qui absorbe principalement une couleur sera vu de la couleur complémentaire (en face sur le cercle de Newton).



Comment un objet peut-il absorber ou émettre de la lumière ?

La réponse à cette question se trouve à l'échelle atomique.



Différentes approches ont été proposées pour décrire l'atome. Bien que le modèle quantique impliquant la résolution de l'équation de Schrödinger soit le plus complet à l'heure actuelle, ce modèle est complexe, non intuitif et non aisément visualisable.

Nous avons donc choisi d'utiliser le modèle le plus simple qui permette d'illustrer notre propos : le modèle planétaire de Bohr.



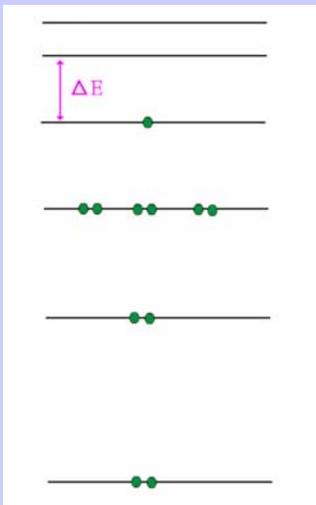
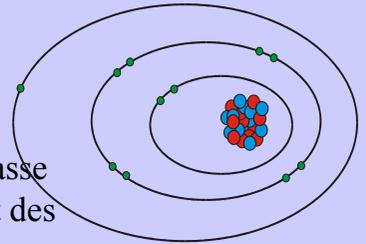
Transitions électroniques et énergie lumineuse.

Les atomes.

Le modèle de Bohr.

Niels Bohr représentait un atome par un noyau dense chargé positivement autour duquel gravitent des électrons.

Les électrons sont confinés sur des orbites elliptiques concentriques d'énergies différentes (l'orbite la plus proche du noyau ayant la plus basse énergie). Il peuvent néanmoins sauter d'une orbite à l'autre moyennant des échanges **discrets** d'énergie.



Ce modèle permet aisément d'expliquer le phénomène d'émission et d'absorption de la lumière.

En effet, lorsqu'un rayon lumineux atteint un atome, il peut arriver que son énergie caractéristique soit justement égale à l'énergie nécessaire pour permettre à un électron, de valence (= de la couche extérieure) s'il s'agit de lumière visible, de sauter sur une orbite plus élevée (ΔE). C'est l'*absorption* atomique.

Mais un électron a toujours tendance, pour des raisons de stabilité, à se trouver sur l'orbite la plus basse possible. Si ce n'est pas le cas, il va s'y rendre en libérant de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. C'est l'*émission* lumineuse.

Les niveaux d'énergie, les différences entre niveaux d'énergie, et donc les couleurs émises ou absorbées sont caractéristiques de l'atome considéré. La démonstration est très visuelle...



Le test de flamme.

C'est une ancienne méthode de chimie qualitative. Elle consiste à passer dans une flamme quelques gouttes de solution saline. On observe alors la couleur de la flamme. La flamme a plusieurs rôles :

- 1) Elle évapore l'eau qui entoure les ions (la couche de solvatation).
- 2) Elle atomise les espèces en présence (elle fournit les électrons nécessaires à neutraliser les ions).
- 3) Elle excite thermiquement les électrons (elle leur fournit l'énergie nécessaire pour passer sur des orbites plus élevées).

Ensuite, les atomes excités se relaxent (les électrons redescendent sur les niveaux inférieurs) en émettant une lumière caractéristique, visible à l'œil nu, qui colore la flamme.

Que se passe-t-il dans une flamme pour exciter thermiquement des électrons ?

Pour comprendre, il faut s'intéresser de plus près à la flamme elle-même.



Transitions électroniques et énergie lumineuse.

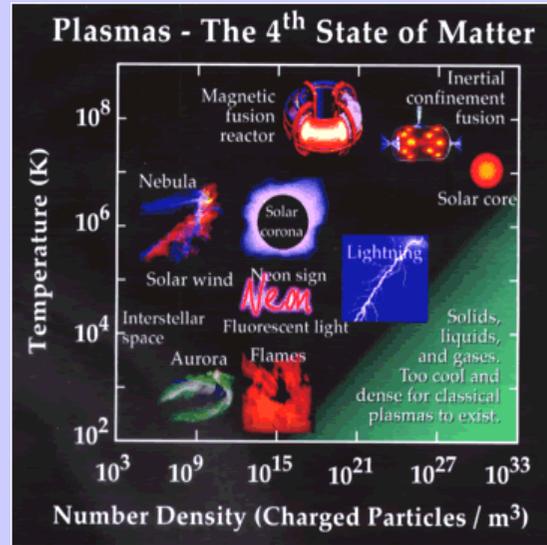
Les plasmas.

Le quatrième état de la matière.

Solid	Liquid	Gas	Plasma
Exemple Ice H_2O	Exemple Water H_2O	Exemple Steam H_2O	Exemple Ionized Gas $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Cold $T < 0^\circ C$	Warm $0 < T < 100^\circ C$	Hot $T > 100^\circ C$	Hotter $T > 100,000^\circ C$ > 10 electron Volts
Molecules Fixed in Lattice	Molecules Free to Move	Molecules Free to Move, Large Spacing	Ions and Electrons Move Independently, Large Spacing

Il existe un grand nombre d'états de la matière : solide, liquide, gazeux, plasma, colloïde, granulaire, émulsion, mousse, magma,...

Par définition, un plasma est une atmosphère constituée d'un gaz porteur partiellement ionisé. Il contient des atomes, des ions, des molécules, ... entourés par une mer d'électrons.



Un plasma est caractérisé par son degré d'ionisation, sa longueur de Debye et sa température. Il en existe donc différents types : les éclairs sont des arcs, les néons des décharges lumineuses, ...



Sans bien le réaliser, nous connaissons de nombreux plasmas : le soleil, les éclairs, les aurores boréales, les flammes, les tubes fluorescents plus communément appelés « néons », ...

On le constate : l'état de plasma est très coloré et lumineux.

Brillance des plasmas.

Lorsque deux atomes se rencontrent dans un plasma, ils peuvent effectuer une collision inélastique : l'un des deux donne une partie de son énergie interne à l'autre. L'énergie reçue par ce second atome peut servir à exciter ses électrons (excitation thermique).

Dans un plasma, les espèces en mouvement se rencontrent sans cesse et collisionnent perpétuellement. Il se forme alors une grande quantité d'espèces excitées, métastables, de radicaux instables, d'ions et de molécules inhabituelles qui expliquent la chimie très particulière à cet état de la matière. Les espèces excitées (atomes, molécules et même ions), en se relaxant, lui donnent son éclat.



Transitions électroniques et énergie lumineuse.

Les chromophores.

Et les molécules, elles émettent aussi de la lumière ?

Oui, parfois, mais surtout : certaines molécules (les colorants, les chromophores) absorbent certaines couleurs !

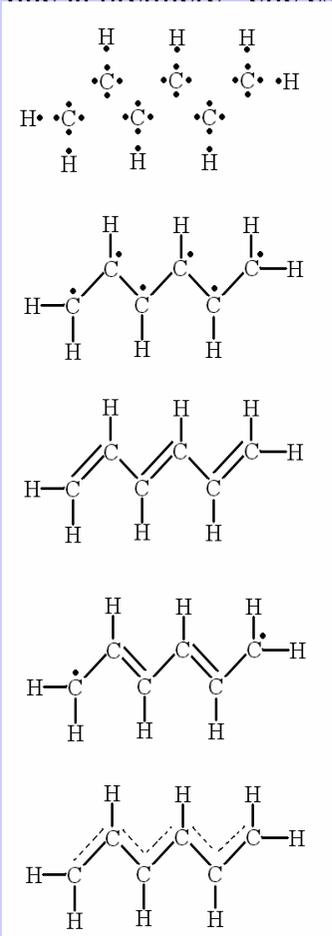
L'explication de ces propriétés est donnée par la théorie des orbitales moléculaires. Mais on peut quand même tenter d'expliquer l'absorption de la lumière sans utiliser la mécanique quantique.

Structures moléculaires des colorants.

Une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux. Un lien entre deux atomes est en réalité une paire d'électrons que ces atomes partagent.

Mais il peut arriver que des atomes partagent deux ou trois paires d'électrons : ils sont alors doublement ou triplement liés.

Cette deuxième paire d'électrons partagés n'a pas les mêmes propriétés que la première : elle est beaucoup plus libre.

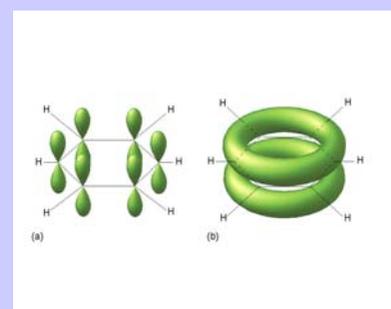
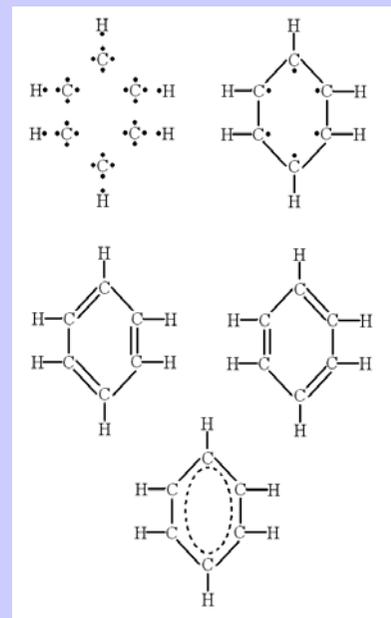
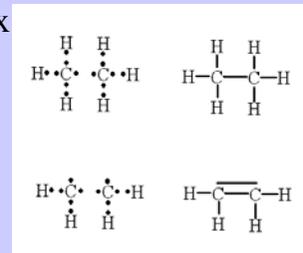


Lorsqu'un grand nombre de doubles liaisons se suivent dans une molécule, les électrons appartenant à ces liens supplémentaires (électrons π) disposent alors d'un « chemin » qu'ils peuvent emprunter à leur guise. On parle de « délocalisation (des électrons π) ».

Si un rayonnement électromagnétique lui fournit l'énergie adéquate, un électron π peut passer sur un chemin de plus haute énergie, exactement comme les électrons de valence avec les orbitales atomiques.

Par contre, un électron redescend rarement sur le chemin de moindre énergie en émettant un rayonnement : il va plutôt libérer son excédent énergétique sous forme thermique.

Les différences d'énergie entre les chemins (et donc les couleurs absorbées) dépendent ici essentiellement de la longueur du chemin : plus le chemin est long, plus la différence d'énergie est petite et donc la longueur d'onde absorbée est grande.



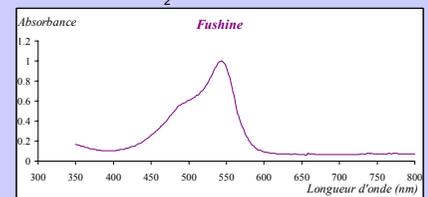
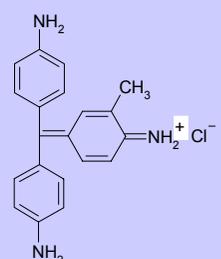
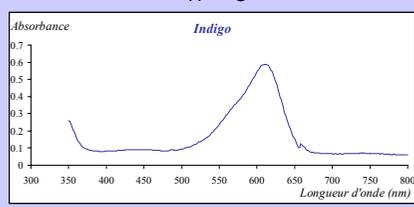
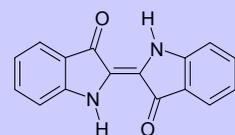
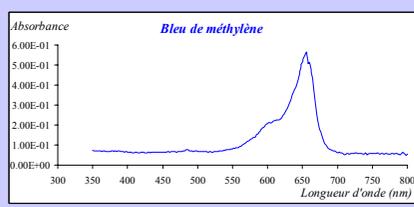
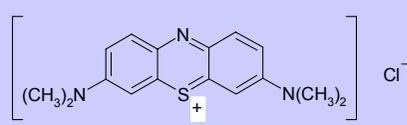
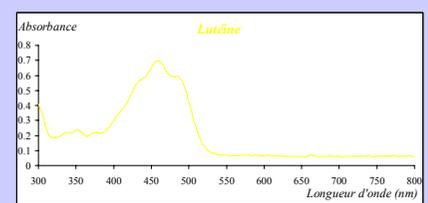
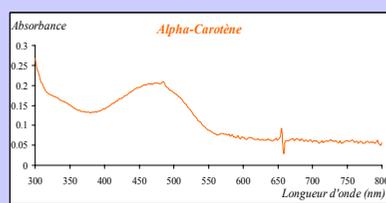
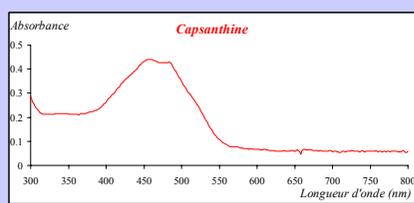
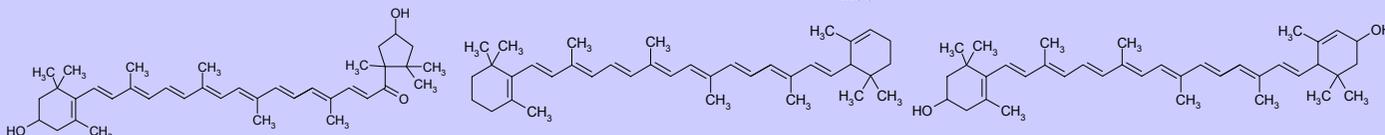
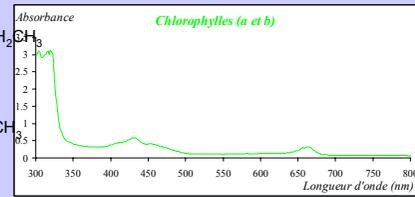
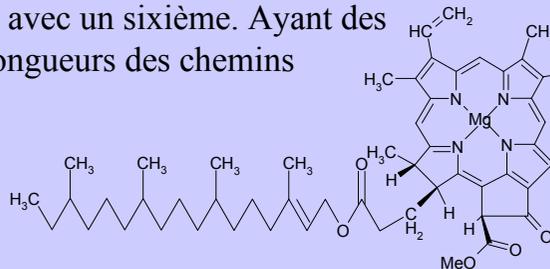


Transitions électroniques et énergie lumineuse.

Les colorants.

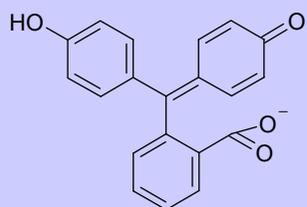
Spectres d'absorption des colorants.

Nous rencontrons des chromophores tous les jours. Par exemple, la couleur du paprika vient du mélange de trois d'entre eux. Les feuilles sont vertes grâce à deux autres. Nos jeans classiques sont teints industriellement avec un sixième. Ayant des structures différentes, les longueurs des chemins pour leurs électrons π sont variables et donc ils n'absorbent pas les mêmes longueurs d'onde.

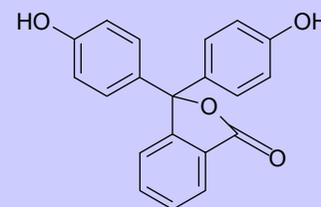


Les indicateurs colorés.

Les chromophores n'ont pas que des applications esthétiques. En effet, on les utilise aussi pour mesurer l'acidité des solutions. Prenons l'exemple de la phénolphtaléine. En milieu acide, la molécule indicatrice possède un hydrogène supplémentaire, qui bloque des électrons et raccourcit le chemin accessible. Dès lors, l'indicateur change de couleur selon l'acidité du milieu dans lequel il est plongé.



Milieu basique



Milieu acide