



Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de bromophénol

Jonathan Piard, Jean-Pierre Placial-Marzin, Clément Doré

► To cite this version:

Jonathan Piard, Jean-Pierre Placial-Marzin, Clément Doré. Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de bromophénol. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2016, 109 (987), pp.1167-1191. hal-04066984

HAL Id: hal-04066984

<https://hal.science/hal-04066984>

Submitted on 13 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Questionnement sur la perception des couleurs : une illusion d'optique avec le bleu de bromophénol

par Jonathan PIARD, Jean-Pierre PLACIAL-MARZIN et Clément DORE

Département de chimie

ENS Cachan - 94235 Cachan Cdex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

jean-pierre.placial@ens-cachan.fr

clement.dore@ens-cachan.fr

Dans cet article, après avoir rappelé dans une première partie l'origine de la couleur, il est détaillé comment préparer une solution à base de BBP (Bleu de bromophénol) qui permettra à travers différentes expériences un questionnement sur la perception des couleurs par les êtres humains et sur la loi de Beer-Lambert. En effet, il est montré qu'une solution de BBP dans un tampon Acétate ou Britton-Robinson à pH fixé peut prendre des couleurs distinctes (verte ou rouge) suivant sa concentration ou suivant l'épaisseur du récipient dans lequel elle est contenue voire même suivant la manière de l'observer. Placée par exemple dans une boîte de Pétri, cette solution nous apparaît verte vue de dessus et rouge vue de côté. Cette solution possède l'avantage d'utiliser le BBP qui est un indicateur coloré très courant dans la plupart des laboratoires d'enseignement de chimie du secondaire et du supérieur.

1. L'ORIGINE DE LA COULEUR

1.1. Définition

Selon la web-encyclopédie Wikipedia, la couleur est définie comme la perception faite par la vision de l'intensité de certaines longueurs d'ondes de la lumière visible. La sensation de couleur prend son origine dans la stimulation de cellules nerveuses spécialisées nommées cônes situées au fond de l'œil. Dans cette définition, la lumière est alors définie de manière générale comme un phénomène physique, un transport d'énergie sans transport de matière : un rayonnement électromagnétique⁽¹⁾.

Toutefois, en toute rigueur, on appelle lumière l'ensemble des ondes électromagnétiques visibles par l'œil humain. Elle ne constitue donc qu'une petite partie du

(1) Il est important de bien distinguer le rayonnement électromagnétique, qui est le phénomène étudié, de l'onde électromagnétique qui constitue une représentation du phénomène dans son approche ondulatoire. Une autre représentation consiste à prendre en compte l'existence de particules : les photons (approche corpusculaire).

large spectre électromagnétique qui est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie (cf. figure 1). Dans une approche ondulatoire, une onde lumineuse est définie comme une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre 380 et 780 nm. Ceci correspond à des énergies de photon de 1,5 à 3 eV dans l'approche corpusculaire. Parler de lumière visible est donc redondant. La partie du spectre électromagnétique correspondant aux longueurs d'onde de la lumière est appelée le spectre optique (ou spectre visible).

La lumière est l'ensemble des ondes électromagnétiques visibles par l'œil humain

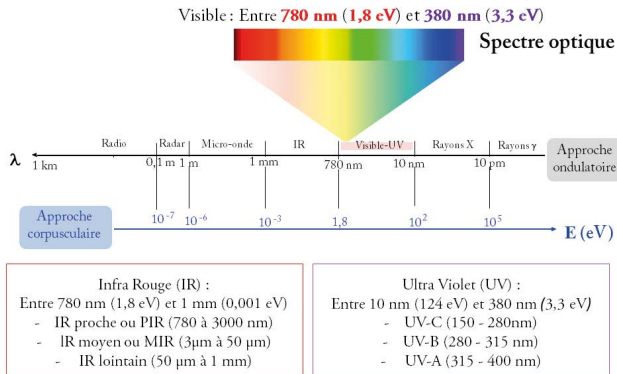
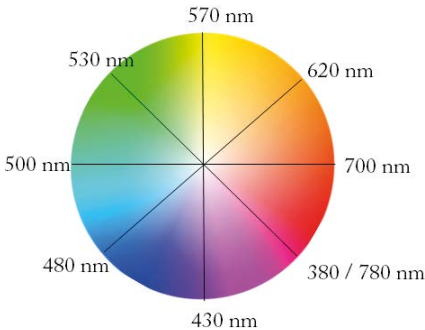


Figure 1 - Spectre électromagnétique et spectre optique.

Le spectre optique est donc constitué d'ondes électromagnétiques visibles par l'œil humain auxquelles il est possible d'associer une couleur. Les différentes couleurs du spectre optique sont souvent représentées sur un cercle que l'on appelle cercle chromatique et dont la figure 2 montre deux exemples.

A



B

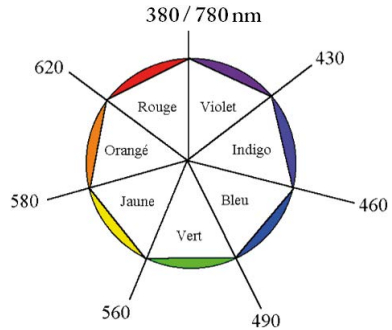


Figure 2 - Exemples de cercles chromatiques avec mention des longueurs d'ondes associées aux couleurs du rayonnement lumineux.

1.2. Synthèse additive et soustractive

1.2.1. Introduction

Une autre définition de la couleur est donnée par le dictionnaire Larousse. La couleur est alors définie comme une sensation résultant de l'impression produite sur l'œil par une lumière émise par une source et reçue directement (couleur d'une source : flammes...) ou ayant interagi avec un corps non lumineux (couleur d'un corps) [1]. Cette définition ne s'attache plus (au contraire de la précédente) aux caractéristiques physiques de la lumière, mais aux phénomènes lui donnant naissance et distingue ainsi le processus d'émission de celui d'absorption.

1.2.2. Synthèse additive : émission de lumière par un corps

Lorsqu'un corps émet de la lumière, la couleur perçue est directement reliée aux couleurs attribuées aux longueurs d'onde du spectre optique et ne dépend pas de l'éclairage extérieur. Dans le cas d'un rayonnement monochromatique, la couleur est pure et l'on peut associer directement la longueur d'onde à la couleur observée. Par exemple, la raie *D* du sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$) est orange, le faisceau d'un laser Nd : YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$) est vert et celui d'un laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) est rouge. En revanche, lorsque le rayonnement est polychromatique, la couleur observée correspond à une combinaison de plusieurs couleurs : on parle de synthèse additive.

Dans ce cas, les couleurs primaires sont le rouge, le vert et le bleu (système RVB). L'addition conjointe de ces trois couleurs dans les bonnes proportions donne une lumière blanche. Cette propriété est retranscrite à l'aide du schéma donné en figure 3A qui permet également de retrouver par combinaison de couleurs primaires l'ensemble des couleurs visibles. Ainsi la combinaison du rouge et du bleu donne le magenta (ou violet), la combinaison du rouge et du vert donne le jaune et finalement

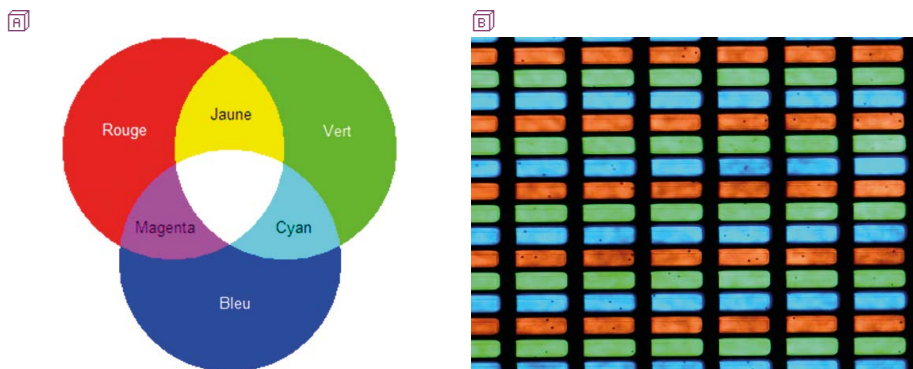


Figure 3 - Synthèse additive : (A) principe (www.web-sciences.com et (B) application sur un écran d'un baladeur de type ARCHOS®.

le vert et le bleu donne le cyan. La lumière blanche issue des rayonnements du Soleil correspond à la somme des longueurs d'onde du spectre optique (comme le montrent les arcs-en-ciel) en plus de rayonnements UV. La lumière et les couleurs émises par les écrans vidéos, de smartphones ou encore d'ordinateurs repose sur la synthèse additive (cf. figure 3B, page précédente). Un pixel correspond aux trois sous-pixels rouge, vert et bleu (RVB). Il est alors à noter qu'il est possible expérimentalement d'observer les pixels d'un téléphone portable, d'un écran d'ordinateur ou d'un baladeur de type ARCHOS® sous microscope (grossissement $\times 4$ ou 10). Toutefois, des appareils assez âgés doivent être utilisés pour cette expérience, car les pixels des appareils récents sont trop petits pour être observés avec un microscope de faible grossissement.

La couleur qui est située à l'opposé de la couleur primaire considérée dans la figure 3A est nommée couleur complémentaire. Le magenta est ainsi la couleur complémentaire du vert, le jaune celle du bleu et le cyan celle du rouge.

1.2.3. Synthèse soustractive : absorption de lumière par un corps

Lorsqu'un corps absorbe la lumière, la couleur perçue ne peut plus être directement reliée aux couleurs attribuées aux longueurs d'onde du spectre optique comme lors de l'émission (synthèse additive). De plus, la couleur observée dépend de l'éclairage extérieur. On considère alors généralement (sauf indication) que le corps est éclairé en lumière blanche. Il est par ailleurs assez rare qu'un corps puisse n'absorber qu'une seule longueur d'onde, au contraire, en général il en absorbe plusieurs. Il s'ensuit que la couleur observée pour le corps correspond donc ici à une combinaison de plusieurs couleurs absorbées : on parle de synthèse soustractive. Dans le cas des solutions celles-ci apparaissent colorées parce qu'elles absorbent certaines radiations et laissent passer les autres (elles sont transmises). Dans le cas des solides, les couleurs non absorbées sont observées par diffusion.

Dans ce cas, les couleurs primaires sont le cyan, le magenta et le jaune (système CMJ). La soustraction conjointe de ces trois couleurs donne une couleur noire. Cette propriété est retranscrite à l'aide du schéma donné en figure 4A (cf. page ci-contre) qui permet également de retrouver par combinaison de couleurs primaires l'ensemble des couleurs visibles. Ainsi, le bleu résulte de la soustraction du magenta et du cyan, le rouge de la soustraction du magenta et du jaune et le vert de la soustraction du jaune et du cyan. Les couleurs observées pour de nombreux objets du quotidien, la peinture ou les motifs imprimés reposent sur la synthèse soustractive (cf. figure 4B, page ci-contre). Il est alors à noter qu'il est possible d'observer sur des affiches publicitaires notamment les différents points de couleurs primaires permettant par combinaison de donner toutes les couleurs.

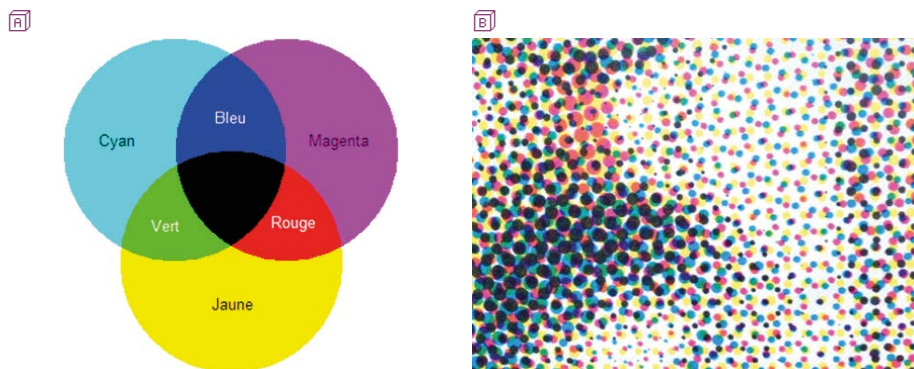


Figure 4 - Synthèse soustractive : **A** principe (www.web-sciences.com) et **B** application sur un zoom d'une affiche publicitaire.

Comme précédemment, la couleur qui est située à l'opposé de la couleur primaire considérée dans la figure 4A est nommée couleur complémentaire. Le vert est ainsi la couleur complémentaire du magenta, le bleu celle du jaune et le rouge celle du cyan. Les couleurs primaires de la synthèse additive sont les couleurs complémentaires de la synthèse soustractive et inversement.

On considère aussi souvent de manière simpliste que la couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée. D'après la figure 3A (ou la figure 4A), un objet qui absorbe le jaune apparaît bleu. Un objet qui absorbe le rouge apparaît quant à lui cyan. On peut aussi utiliser pour déterminer la couleur complémentaire les cercles chromatiques détaillés en figure 2.

Ces méthodes, bien que très pratiques, s'avèrent limitées en particulier lorsque le corps absorbe plusieurs couleurs en même temps et il est parfois très utile notamment dans le cas des solutions, d'exploiter un spectre d'absorption. Un exemple de spectre est donné pour une solution de bleu brillant par le logiciel libre *Specamp*⁽²⁾ (cf. figure 5, cf. page ci-après). On s'aperçoit que cette solution absorbe bien dans le rouge comme nous pouvions nous y attendre (le bleu étant la couleur complémentaire du rouge), mais aussi un peu dans le jaune, le bleu, le vert et le magenta. Les longueurs d'onde transmises correspondent donc à plusieurs couleurs dans des proportions différentes. La couleur perçue n'est donc pas « simplement » liée à l'absorption du rouge comme les méthodes simplistes auraient pu le laisser penser. La couleur perçue dépend donc avant tout des capacités de perception des couleurs par l'œil humain.

(2) *Specamp* est un logiciel libre dans lequel sont répertoriés plusieurs spectres d'absorption de colorants typiques (alazarine, tartrazine, bleu brillant...) ou encore d'indicateurs colorés (hélianthine, BBT, phénolphtaléine). Des spectres IR et RMN (¹H) sont également disponibles.

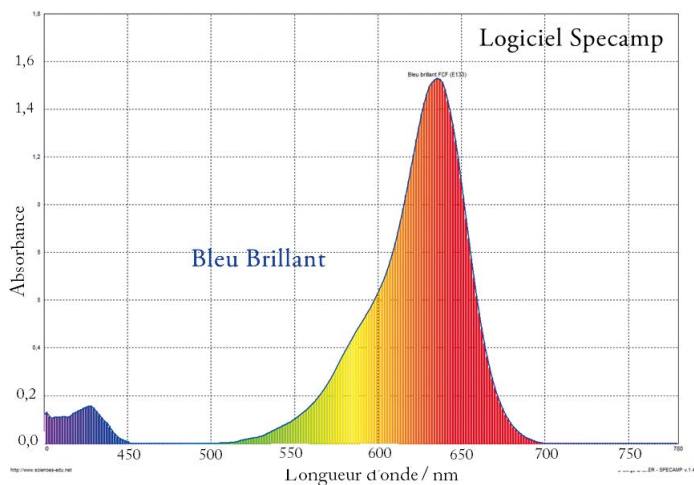


Figure 5 - Spectre d'absorption d'une solution de bleu brillant donné par le logiciel *Specamp*.

2. LA PERCEPTION DES COULEURS

2.1. Le processus de la vision

Pour comprendre comment l'œil perçoit les couleurs, il faut essayer de comprendre comment celui-ci détecte ce signal. L'œil est composé notamment de la rétine, de la cornée, de l'iris et du cristallin. Ce dernier joue le rôle de lentille. La lumière vient alors frapper la macula (ou *macula lutea*) qui est une zone située au fond de la rétine. Cette zone est caractérisée par une grande concentration en cellules sensibles à la lumière : les cônes et les bâtonnets (cf. figure 6). Ces deux sortes de cellules ne sont pas localisées au même endroit et ne possèdent pas les mêmes pigments si bien qu'elles ne vont pas avoir les mêmes rôles. Les cônes sont en effet responsables de la vision de jour et de la couleur alors que les bâtonnets sont responsables de la vision nocturne.

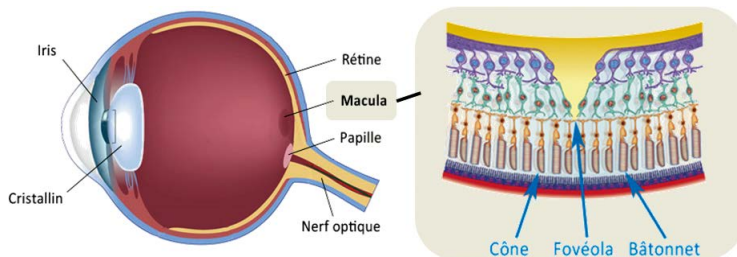


Figure 6 - Composition de l'œil humain et de la macula [2].

Une fois le signal reçu, le nerf optique envoie le message au cerveau qui le traite pour former une image colorée.

Le traitement du signal par le cerveau est extrêmement complexe et la couleur observée difficile à prévoir à partir d'un spectre d'absorption. Toutefois, il est intéressant de savoir que toutes les couleurs ne sont pas perçues de la même façon par notre œil, car celui-ci ne possède pas la même sensibilité pour chacune d'entre elles. En effet, il existe en réalité trois types de cônes, chacun sensible à une gamme de longueurs d'onde et donc une couleur différente (cf. figure 7A) :

- ◆ les cyanolabes sont sensibles au bleu ($\lambda_{\max} = 445 \text{ nm}$) ;
- ◆ les chlorolabes sont sensibles au vert ($\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$) ;
- ◆ les erythrolabes sont sensibles au rouge ($\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$).

La figure 7B montre quant à elle la sensibilité relative respective de chacun des cônes. On constate donc que l'œil humain ne s'avère pas sensible de la même façon aux trois couleurs primaires rouge, vert et bleu, en d'autres termes la sensibilité de l'œil varie en fonction de la longueur d'onde. La sensibilité globale de l'œil est alors notée L ou $V(\lambda)$ et possède une valeur maximale, en vision diurne, dans le jaune-vert pour une longueur d'onde de 555 nm alors qu'en vision nocturne, elle se décale vers le bleu. On notera que l'on retrouve ici les couleurs primaires de la synthèse additive (émission).

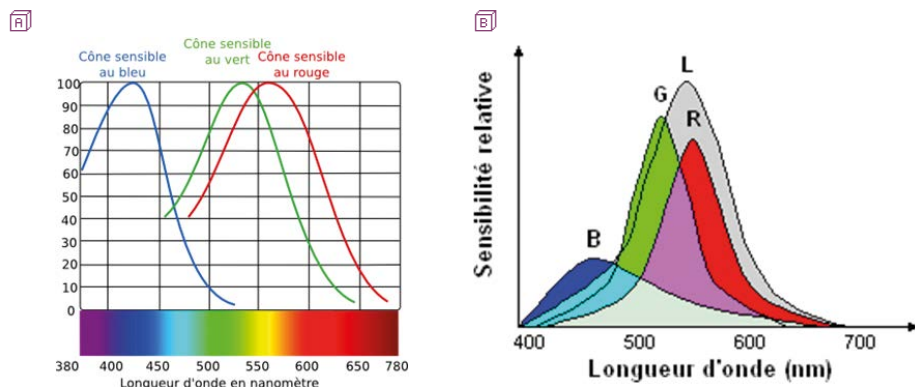


Figure 7 - Sensibilité **(A)** normalisée et **(B)** relative des différents cônes.
 L correspondant à la sensibilité globale aussi notée $V(\lambda)$ [3].

2.2. Diagramme CIE

2.2.1. Principe d'obtention

La colorimétrie consiste à expliquer la perception de la couleur à partir d'une description physique de la lumière. L'objectif est alors de relier la couleur perçue par un détecteur (par exemple dans notre cas, l'œil humain) au spectre d'émission de

l'espèce émissive. Pour répondre à cette problématique, deux chercheurs (W.D. Wright en 1928 et J. Guild en 1931) ont indépendamment réalisé une série d'expériences sur la perception humaine des couleurs [4, 5] en s'appuyant sur les trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu) de la synthèse additive (cf. figure 3). Ils soumettent ainsi à une série de sujets d'œil « normaux » l'observation successive de plusieurs couleurs tests monochromatiques ($\lambda_{\text{test } 1}, \lambda_{\text{test } 2} \dots \lambda_{\text{test } X}$) pour lesquelles ils leur demandent d'évaluer la proportion de chacune des trois couleurs primaires. Ces couleurs sont obtenues par dispersion d'une lumière blanche (monochromateur). Expérimentalement, deux demi-disques sont disposés devant le sujet, l'un avec la couleur test et l'autre une couleur variable qui résulte de la somme de trois couleurs monochromatiques : rouge noté [R] à 700 nm, vert noté [G] à 546,1 nm et bleu noté [B] à 435,8 nm. L'objectif est alors de retrouver l'apparence de la couleur test en faisant varier l'amplitude des trois couleurs primaires (cf. figure 8)⁽³⁾. Il apparaît alors qu'il est parfois impossible de faire la correspondance avec des valeurs d'amplitude positives (λ_{test} compris entre 435 et 545 nm), car la perception des couleurs par l'œil (notamment à cause du traitement du signal électrique issu des cônes par le cerveau) ne se fait pas selon les trois primaires données précédemment (monochromatiques). Dans ces cas, le sujet peut alors ajouter à la couleur test un peu d'une ou plusieurs couleurs du triplet RGB (red [R], green [G], blue [B]). Cela revient alors à affubler la couleur ajoutée d'une amplitude négative. On obtient alors les courbes notées $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ normalisées de telle façon que l'aire sous la courbe soit unitaire (cf. figure 8)⁽⁴⁾.

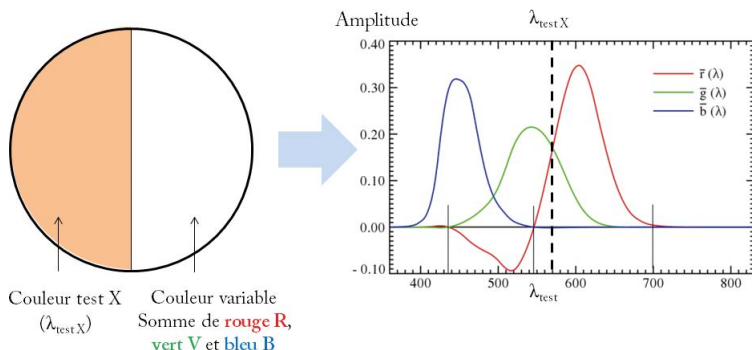


Figure 8 - Principe des expériences réalisées par W.D. Wright et J. Guild.

Pour remédier aux problèmes des valeurs négatives dans le cas du système RGB,

- (3) Les intensités des trois primaires sont choisies telles que si on les combine on obtient un blanc dit « standard » : matière au comportement réfléchissant parfaitement toutes les longueurs d'ondes visibles, éclairée par le Soleil de midi.
- (4) Il ne s'agit en réalité pas de fonctions continues mais de valeurs tabulées tous les 5 nm.

la Commission internationale de l'éclairage (CIE) a défini en 1931 des couleurs primaires dites « imaginaires » (non réalisables physiquement) telles que la combinaison à coefficients positifs de ces primaires permette de représenter n'importe quelle couleur perceptible par l'œil. Ces nouvelles primaires sont notées $[X]$, $[Y]$ et $[Z]$. Les courbes analogues aux $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ du système RGB sont notées $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ et appelées fonctions colorimétriques (cf. figure 9, page ci-après). On définit alors les composantes X , Y et Z comme⁽⁵⁾ :

$$X = k \times \int_{380}^{780} \bar{x} \times S(\lambda) \times d\lambda \quad ; \quad Y = k \times \int_{380}^{780} \bar{y} \times S(\lambda) \times d\lambda = \int_{380}^{780} V \times S(\lambda) \times d\lambda$$

$$Z = k \times \int_{380}^{780} \bar{z} \times S(\lambda) \times d\lambda$$

avec k une constante de proportionnalité⁽⁶⁾ et $S(\lambda)$ la densité spectrale ou autrement dit le spectre d'émission.

La fonction $\bar{y}(\lambda)$ est en réalité égale à $V(\lambda)$ (cf. figure 7) et permet ainsi par intégration de donner la luminance Y . Une couleur claire possède un Y élevé, car sa luminance est importante tandis qu'une couleur sombre possède une luminance faible donc un Y faible. Cette dernière correspond à la sensation visuelle en termes d'intensité indépendamment de la couleur (ou chromaticité). X et Z sont quant à elles les composantes chromatiques.

On peut alors tracer un espace colorimétrique à trois dimensions (X , Y et Z). Toutefois, la sensation de couleur peut être en première approximation considérée comme indépendante de la luminance Y . On peut donc se ramener à deux dimensions en normalisant (luminance constante) X , Y , Z telles que :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad ; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad ; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad ; \quad x + y + z = 1$$

Par ce biais, la connaissance de x et y suffit (on retrouve z comme $z = 1 - x - y$) et conduit au nuancier CIE (ou diagramme de chromaticité xy) qui est un graphique à deux dimensions renseignant uniquement x et y (cf. figure 10, page ci-après) sans tenir compte de leur luminance (luminance constante). Le cœur du nuancier de coordonnées $(0,3 ; 0,3)$ correspond au blanc standard. Le bord du nuancier indique les longueurs d'onde correspondant aux couleurs qui sont obtenues par calcul des x et y pour une source lumineuse purement monochromatique (un dirac). On peut donc à partir du spectre d'émission d'une substance, en déduire la couleur perçue par l'œil humain en calculant successivement X , Y et Z puis x , y .

(5) En toute rigueur, comme les courbes ne sont pas continues, il faudrait écrire non pas des intégrales mais des sommes telles que : $X = k \times \sum_{\lambda} \bar{x} \times S(\lambda) \times \Delta\lambda$; $Y = k \times \sum_{\lambda} \bar{y} \times S(\lambda) \times \Delta\lambda$ et : $Z = k \times \sum_{\lambda} \bar{z} \times S(\lambda) \times \Delta\lambda$.

(6) k est choisi tel que $Y = 100$ pour un diffuseur parfait.

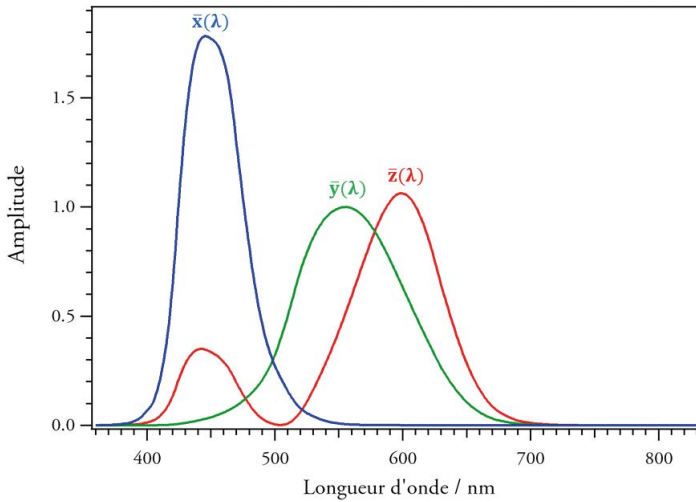


Figure 9 - Fonctions colorimétriques [6, 7]⁽⁷⁾.

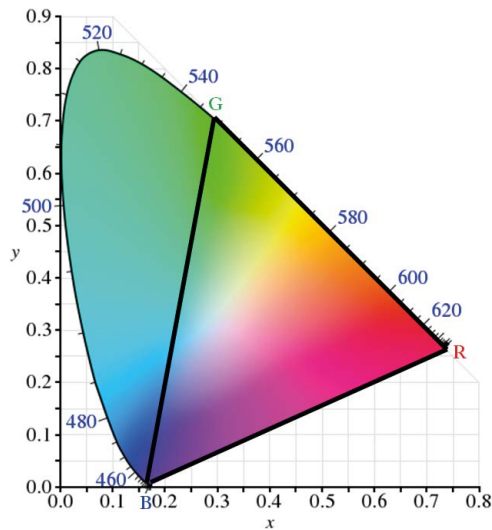


Figure 10 - Nuancier CIE [7].

2.2.2. Cas de substances absorbantes

Bien que ce diagramme de chromaticité s'applique aux couleurs émises (synthèse

(7) Les points des courbes peuvent être trouvés sur le site <http://cvision.ucsd.edu/cmfs.htm>

additive) puisque l'on renseigne le spectre d'émission, il est possible de l'utiliser pour la couleur perçue par absorption (cas des solutions translucides). On renseigne alors non plus le spectre d'émission mais le spectre de la lumière transmise $S'(\lambda)$ ⁽⁸⁾ tel que : $S'(\lambda) = B(\lambda) \times T(\lambda)$ (cf. figure 11) avec $B(\lambda)$ le spectre de la source lumineuse irradiant la substance étudiée et $T(\lambda)$ le spectre en transmission de la substance⁽⁹⁾. Dans le cas de $B(\lambda)$, il peut s'agir du spectre du Soleil, de la lumière du jour ou le spectre d'une lampe. Dans cet article, pour des questions de simplicité nous avons considéré $B(\lambda)$ comme un signal d'intensité 1 entre 380 et 780 nm. Le calcul de x, y pour ce spectre de lumière $B(\lambda)$ donne les coordonnées du cœur du nuancier CIE à savoir (1/3 ; 1/3).

$$\begin{array}{ccc} \text{Spectre de la source lumineuse} & \times & \text{Spectre en transmission} \\ B(\lambda) & & T(\lambda) \\ \hline & = & \text{Spectre de la lumière transmise} \\ & & S'(\lambda) \end{array}$$

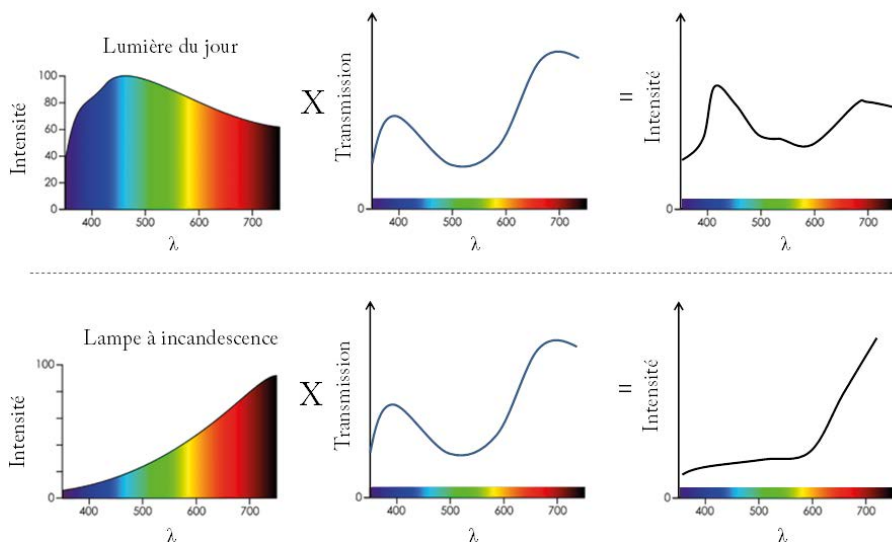


Figure 11 - Obtention du spectre de la lumière transmise $S'(\lambda)$ tel que : $S'(\lambda) = B(\lambda) \times T(\lambda)$.

Les calculs de x, y restent ensuite les mêmes que précédemment pour l'émission, en remplaçant uniquement $S(\lambda)$ par $S'(\lambda)$. Dans la suite de cet article, nous nous intéresserons uniquement à des couleurs par absorption et nous avons calculé dans tous les cas $S'(\lambda)$.

(8) Dans le cas de solides colorés ou solutions non colorées, $S'(\lambda)$ correspond au spectre de lumière diffuse.

(9) On rappelle que $A = -\log T$ avec A l'absorbance et T la transmittance.

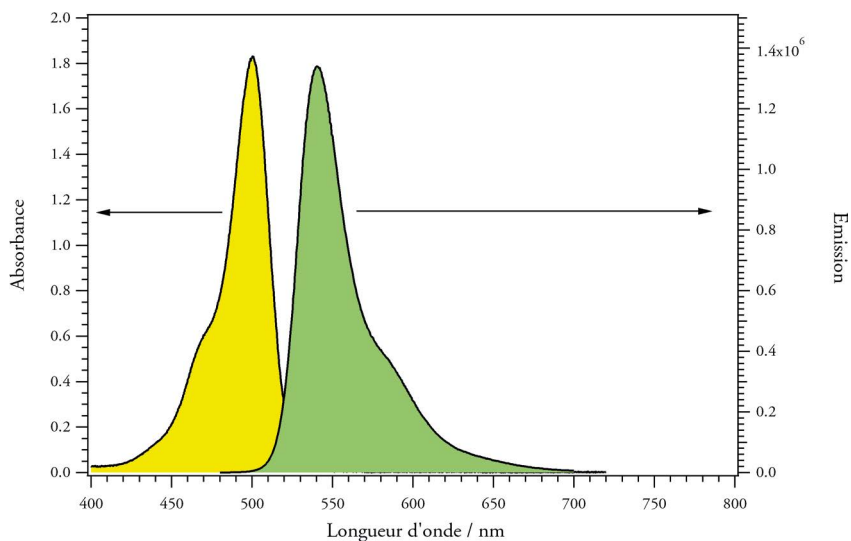


Figure 12 - Spectre d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$) de la fluorescéinate de sodium dans l'éthanol.

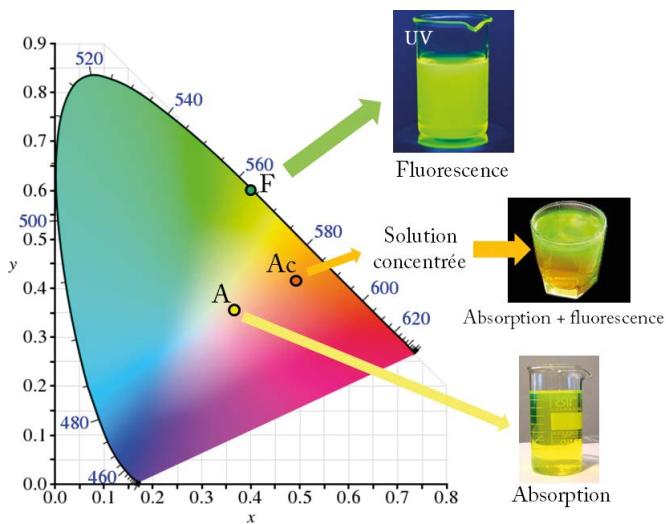


Figure 13 - Coordonnées x , y de la solution de fluorescéinate de sodium dans l'éthanol de la figure 12. Les points représentés sont : (A) pour l'absorption à la lumière blanche, (Ac) pour l'absorption à la lumière blanche d'une solution dix fois plus concentrée que celle de la figure 12 et (F) fluorescence sous rayonnement ultraviolet. Pour chacun des points, une image de la solution est donnée.

2.2.3. Exemple du fluorescéinate de sodium

Dans le cas d'une solution de fluorescéinate de sodium dans l'éthanol ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), les spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$) sont donnés en figure 12 (cf. page ci-contre). On trouve alors les coordonnées x, γ suivantes :

- ◆ pour l'émission, $x = 0,4$ et $\gamma = 0,6$ ce qui correspond à une couleur verte (point F de la figure 13, cf. page ci-contre) ;
- ◆ pour l'absorption, $x = 0,37$ et $\gamma = 0,34$, ce qui correspond à une couleur jaune clair (point A de la figure 13, page ci-contre).

Une concentration cent fois plus élevée ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) que celle de la solution de la figure 12 conduit à une couleur orange ($x = 0,48$ et $\gamma = 0,40$, point Ac de la figure 13) et une fluorescence toujours de couleur verte observable sans source d'irradiation UV (la seule lumière du jour permet de la voir, cf. figure 13, cf. page ci-contre)

3. QUAND NOTRE ŒIL NOUS JOUE DES TOURS

3.1. Système étudié

Le composé d'intérêt est le bleu de Bromophénol (BBP) dont la formule est donnée en figure 14. Sa masse molaire est de $669,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, son pK_A est de 4,1 et sa zone de virage comprise entre 3,0 et 4,6⁽¹⁰⁾. La forme acide A absorbe le bleu et nous apparaît jaune alors que la forme basique B absorbe le jaune-orange et nous apparaît bleue.

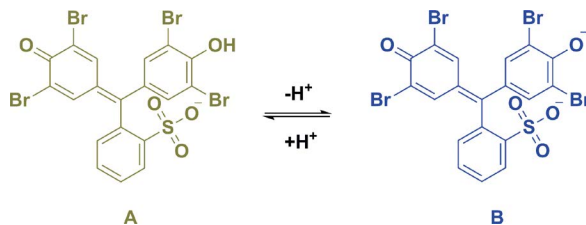


Figure 14 - Équilibre acido-basique du BBP.

3.2. Produits et matériel

3.2.1. Produits

Bleu de bromophénol BBP (CAS n° 115-39-9) ◆ Éthanol ◆ Eau distil-

(10) Attention, ces valeurs sont données en solution aqueuse en l'absence de sel type NaCl comme cela peut être le cas dans cette expérience. L'ajout de NaCl modifie la force ionique du milieu et donc les équilibres en solution. Les zones de virage du BBP sont alors modifiées.

lée ♦ Acide phosphorique à 85 % (CAS 13598-36-2) ♦ Acide orthoborique (CAS 10043-35-3) ♦ NaOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ♦ HCl à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ♦ Acétate de sodium solide ♦ Acide acétique glacial ♦ NaCl solide.

3.2.2. Matériel

Spectrophotomètres UV-Visible ♦ Cuves en plastique ♦ Quatre fioles jaugées de 100 mL ♦ Deux fioles jaugées de 250 mL ♦ Dix fioles jaugées de 10 mL ♦ Deux béchers de 25 mL ♦ Balance de précision ♦ Verrerie de laboratoire (boîte de Pétri, ampoule de coulée, bulleur, cuve rectangulaire...).

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Préparation des solutions tampon

Tampon Acétate ($pH = 3,0$)

Pour préparer ce tampon, placer 1,7 g d'acétate de sodium, 7,15 mL d'acide acétique glacial, 5,85 g de NaCl et 14 g de HCl à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ou 14 mL) dans une fiole jaugée de 250 mL et ajuster jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Tampon Britton-Robinson ($pH = 3,6$)

Pour préparer ce tampon, placer 2,40 g d'acide acétique glacial, 3,90 g d'acide phosphorique à 85 %, 2,47 g d'acide orthoborique solide et 17 g de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (ou 17 mL) dans une fiole jaugée de 250 mL et ajuster jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée

Remarque : Dans le cas des deux tampons, on peut également préparer ces solutions à l'aide d'un pH-mètre en ajustant le pH grâce à la solution de HCl ou NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.2. Préparation des solutions de BBP

Peser 25 mg de BBP solide dans un bécher de 25 ml et les dissoudre totalement en ajoutant 2 ml d'éthanol⁽¹¹⁾. Transvaser cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide d'un des deux tampons préparés précédemment (Acétate ou Britton-Robinson). Bien rincer le bécher afin de récupérer l'ensemble du BBP. Ajuster ensuite jusqu'au trait de jauge avec la solution de tampon choisi (Acétate ou Britton-Robinson). On obtient ainsi la solution notée S_0 de concentration $3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en BBP.

Effectuer alors quatre dilutions (par 5, 8, 10 et 20) de cette solution mère S_0 dans des fioles jaugées de 10 mL pour obtenir respectivement les solutions filles S_1 à S_4 .

(11) Le BBP est peu soluble dans le tampon (Acétate ou Britton-Robinson) si bien qu'il est préférable de le solubiliser au préalable dans l'éthanol.

L'ensemble des informations sur ces solutions est donné dans le tableau 1.

Solution	Dilution de S_0	V/S_0 pour une fiole de 10 mL / mL	Concentration en BBP / $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
S_1	5	2	7,46
S_2	8	1,25	4,66
S_3	10	1	3,73
S_4	20	0,5	1,87

Tableau 1 - Informations relatives aux solutions S_1 à S_4 .

La solution S_3 s'avère être la solution la plus adéquate (pour observer les variations de couleurs souhaitées, cf. ci-après) pour la suite des expériences. Celle-ci est alors préparée en quantité plus importante dans une fiole jaugée de 100 mL par exemple⁽¹²⁾ (10 mL de S_1 + 90 mL de tampon).

Expériences

Enregistrez un spectre d'absorption des solutions S_1 à S_4 . La solution S_0 s'avère beaucoup trop concentrée pour effectuer un spectre d'absorption même sur des spectrophotomètres de bonne qualité. Observer la couleur des solutions S_0 à S_4 et discuter des résultats au vu des spectres d'absorption.

Placer ensuite la solution S_3 dans différents récipients ; boîte de Pétri, ampoule de coulée, bulleur, cuve rectangulaire... Observer la couleur de la solution dans ces différents récipients en faisant varier l'angle d'observation. Choisir dans l'idéal des récipients possédant des épaisseurs bien différentes ou un récipient possédant des différences d'épaisseurs (trajet optique).

3.4. Résultats et discussion

Les spectres d'absorption obtenus pour les solutions S_1 à S_4 sont donnés respectivement en figure 15 et figure 16 (cf. page ci-après) pour le BBP dans les tampons Acétate et Britton-Robinson.

On observe dans les deux cas que les solutions possèdent deux bandes d'absorption très significatives : l'une notée B1 dont le maximum est situé à 436 nm et l'autre notée B2 dont le maximum est situé à 592 nm. Chacune des bandes correspond à une forme du BBP : B1 à la forme acide A et B2 à la forme basique B (Figure 14). Dans le cas des solutions S_1 à S_4 , nous sommes en présence de solutions constituées d'un mélange

(12) On peut choisir une fiole jaugée de 250 mL voire 500 mL mais dans ce cas, il faudra adapter la quantité de tampon préparé.

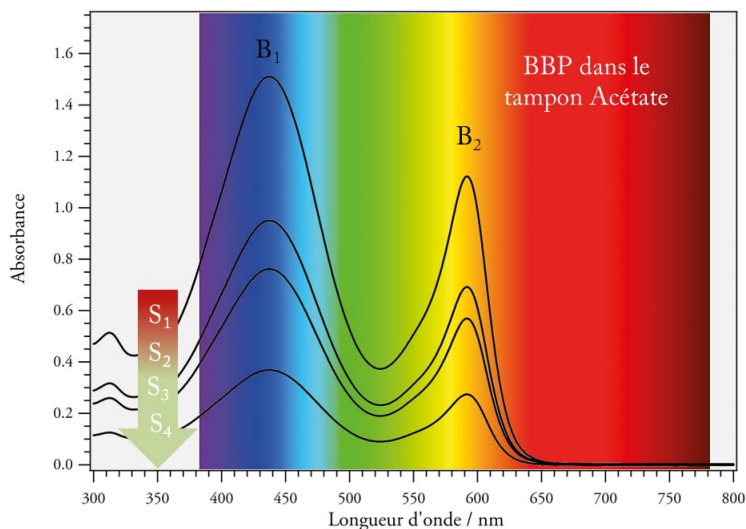


Figure 15 - Spectre d'absorption des solutions S_1 à S_4 de BBP dans le tampon Acétate.

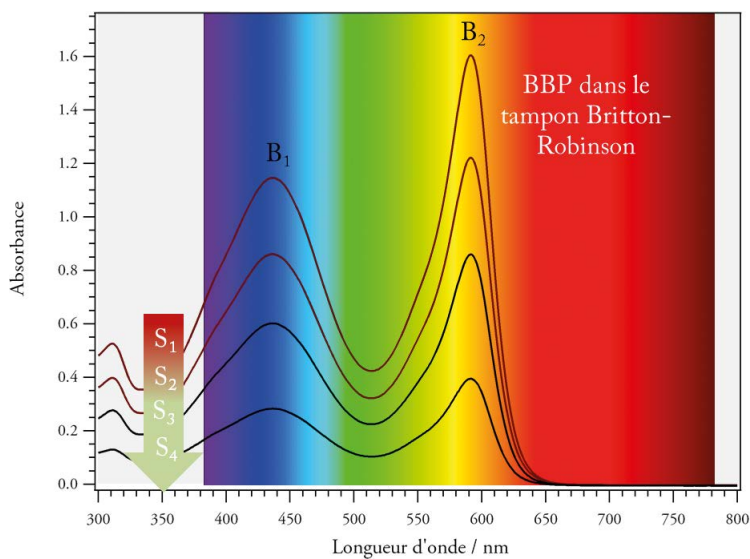


Figure 16 - Spectre d'absorption des solutions S_1 à S_4 de BBP dans le tampon Britton-Robinson.

des formes acide et basique. Les solutions absorbent donc fortement à la fois la partie violet-bleu et jaune-orange du spectre optique et dans une moindre mesure la partie verte. Elles laissent en revanche passer quasi entièrement le rouge. Visuellement, on observe alors qu'une augmentation de la concentration des solutions S_0 à S_4 conduit à des solutions passant d'une couleur rouge pour S_0 à une couleur verte-grise pour S_3 et S_4 (cf. figures 17 et 18, page ci-après) pour une cuve de taille donnée (1 cm ici). Les solutions S_1 et S_2 possèdent pour leur part une couleur moins marquée constituée d'un mélange de rouge et de vert. Cette évolution des couleurs peut s'expliquer par la sensibilité quasi antagoniste des bâtonnets de l'œil humain au vert (très sensible) et au rouge (peu sensible) comme le montre la figure 7. En effet, lorsque la concentration augmente, l'absorption de la solution augmente dans le vert alors que l'absorption dans le rouge reste quasi inexistante. Il s'ensuit que pour des solutions concentrées (comme S_0), le vert est très absorbé par la solution et ne nous arrive quasiment plus : seul le rouge est transmis d'où la couleur de la solution. En revanche, pour des solutions moins concentrées (S_3 ou S_4), tant le rouge que le vert sont transmis et comme l'œil est très sensible au vert et peu au rouge, la solution nous apparaît verte.

Cette évolution de la couleur en fonction de la concentration peut être illustrée également à l'aide du diagramme CIE en utilisant les spectres d'absorption des solutions S_1 à S_4 . On obtient des coordonnées x, y dans le cas du tampon Acétate :

- ◆ Solution S_1 : $x = 0,383$; $y = 0,407$ (point 1, cf. figure 20, page ci-après) ;
- ◆ Solution S_2 : $x = 0,365$; $y = 0,383$ (point 2, cf. figure 20, page ci-après) ;
- ◆ Solution S_3 : $x = 0,358$; $y = 0,374$ (point 3, cf. figure 20, page ci-après) ;
- ◆ Solution S_4 : $x = 0,345$; $y = 0,354$ (point 4, cf. figure 20, page ci-après).

Étant dans l'impossibilité d'obtenir expérimentalement les spectres d'absorption de solutions plus concentrées que la solution S_1 ceux-ci sont obtenus par extrapolation d'une des solutions S_1 à S_4 (nous avons choisi arbitrairement S_2) en considérant la loi de Beer-Lambert valide jusqu'à la concentration de la solution S_0 . On obtient alors les spectres des solutions S_0 (aucune dilution), S_A (dilution par 2), S_B (dilution par 2,5) et S_C (dilution par 3) et leurs coordonnées x, y suivantes :

- ◆ Solution S_0 : $x = 0,562$; $y = 0,411$ (point 0, cf. figure 20, page ci-après).
- ◆ Solution S_A : $x = 0,456$; $y = 0,451$ (point A, cf. figure 20, page ci-après).
- ◆ Solution S_B : $x = 0,431$; $y = 0,445$ (point B, cf. figure 20, page ci-après).
- ◆ Solution S_C : $x = 0,415$; $y = 0,436$ (point C, cf. figure 20), page ci-après.

Les spectres théoriques des solutions S_0 et S_A à S_C sont donnés en figure 19, page ci-après.

On obtient finalement la figure 20 (cf. page ci-après) où sont reportées les coordonnées x, y de l'ensemble des solutions de BBP dans le tampon Acétate tant issues des

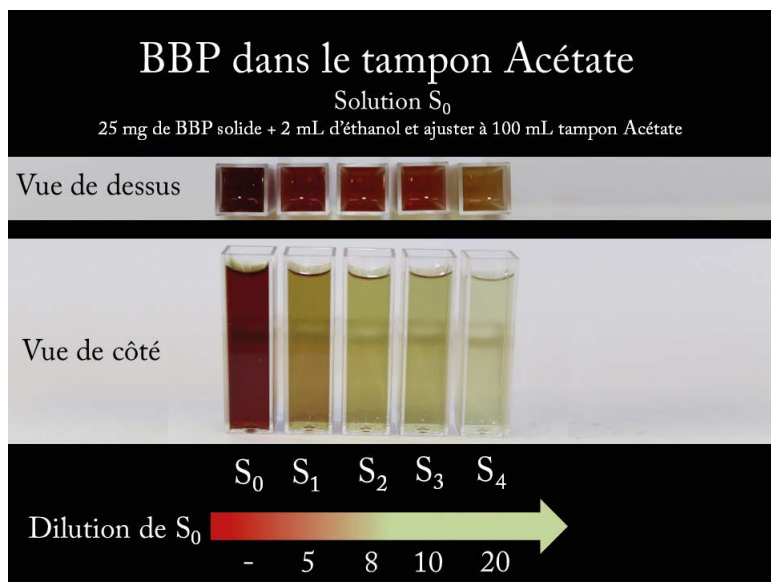


Figure 17 - Image de cuves contenant les solutions S_0 à S_4 de BBP dans le tampon Acétate.



Figure 18 - Image de cuves contenant les solutions S_0 à S_4 de BBP dans le tampon Britton-Robinson.

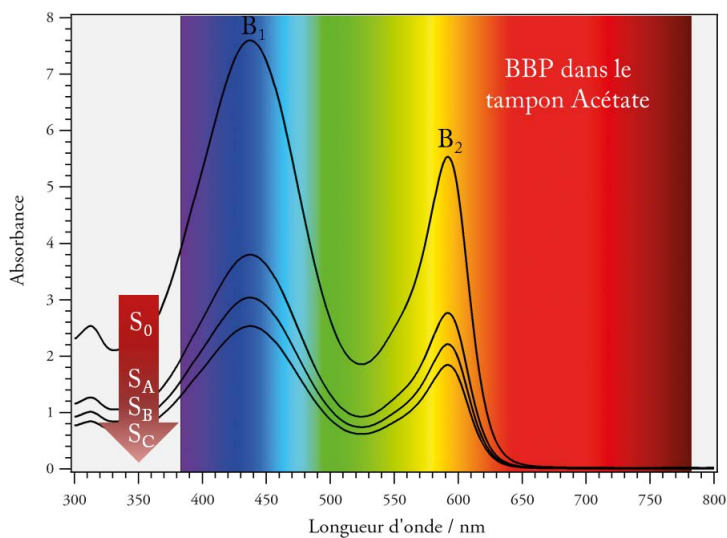


Figure 19 - Spectre d'absorption des solutions S_0 et S_A à S_C de BBP dans le tampon Acétate.

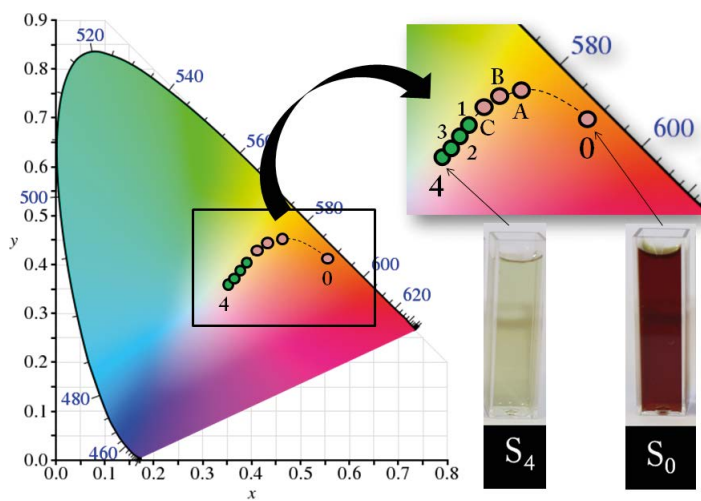


Figure 20 - Coordonnées x , y des solutions de BBP dans le tampon Acétate reportées sur le diagramme CIE.



Figure 21 - Image de la solution S_3 contenue dans une boîte de Pétri (A) vue de face et (B) vue de côté.

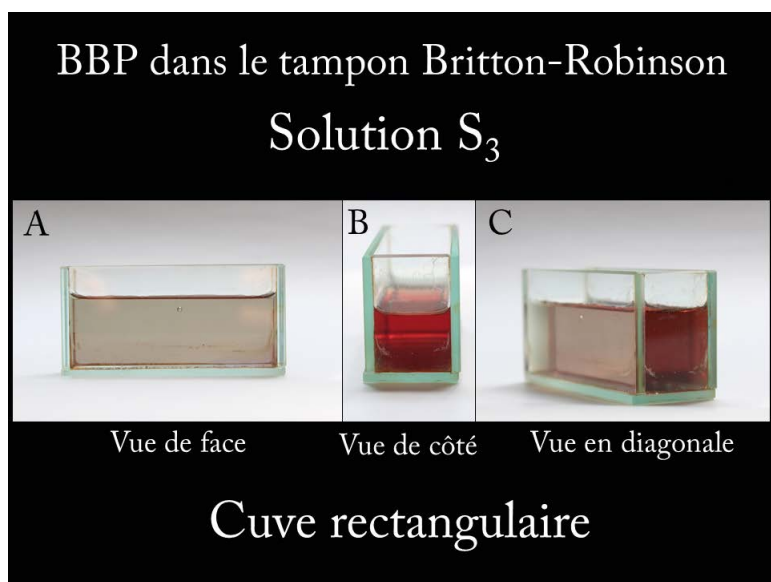


Figure 22 - Image de la solution S_3 contenue dans une cuve rectangulaire en verre (10×2 cm) (A) vue de face, (B) vue de côté et (C) vue en diagonale.

spectres d'absorption mesurés (S_1 à S_4 , points 1 à 4) que théoriques (S_0 et S_A à S_C , points 0 et A à C).

L'évolution de la couleur observée avec la concentration peut également être observée avec une seule des solutions précédentes (S_3 en l'occurrence) en la plaçant dans différents contenants d'épaisseurs variables. La variation de couleur observée est comme nous l'avons vu due à l'évolution de l'absorbance. Plus celle-ci est grande, plus la solution nous apparaît rouge. Nous avons jusqu'ici fait varier l'absorbance des solutions en changeant la concentration des solutions, A et C étant liées l'une à l'autre par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

Avec C la concentration en mol L^{-1} , l le trajet optique en cm et ϵ le coefficient d'absorption molaire en $\text{mol}^{-1} \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Un autre moyen de changer l'absorbance pour une solution de concentration donnée est de changer le trajet optique donc l'épaisseur de solution traversée par la lumière. Plus l'épaisseur du contenant est grande, plus la solution nous apparaît rouge. Ainsi en plaçant la solution S_3 (tant pour le tampon Acétate que le tampon Britton-Robinson) dans une boîte de Pétri, la solution nous apparaît verte-grise en la regardant sur le dessus et rouge en la regardant sur le côté (cf. figure 21, page ci-contre).

Le même type de raisonnement que dans une boîte de Pétri peut être fait dans le cas d'une cuve rectangulaire même si en la regardant de face, le trajet optique s'avère encore élevé si bien que l'on observe encore un peu de rouge (cf. figure 22, page ci-contre).

Cette même solution S_3 peut ensuite être placée dans plusieurs types d'instruments de verrerie comme une ampoule de coulée (cf. figure 23, page ci-après), un bulleur (cf. figure 23, page ci-après) ou encore une fiole jaugée, un erlenmeyer ou une pipette pasteur (cf. figure 24, page ci-après).

L'effet de changement de couleur est d'autant plus marqué que la différence de trajet optique est importante entre deux angles de vue. L'exemple le plus marquant est obtenu dans le cas de la solution S_3 dans une boîte de Pétri (cf. figure 21, page ci-contre).

Remarques

- ◆ Les images présentées dans cet article ont été particulièrement difficiles à réaliser afin d'obtenir la couleur observée dans la mesure où les capteurs des appareils photographiques sont plus sensibles au rouge que l'œil de l'être humain. Les solutions S_2 s'avèrent notamment beaucoup moins rouges en réalité.
- ◆ Les images observées en figures 21 et 22 (cf. page précédente) pour le BBP dans le

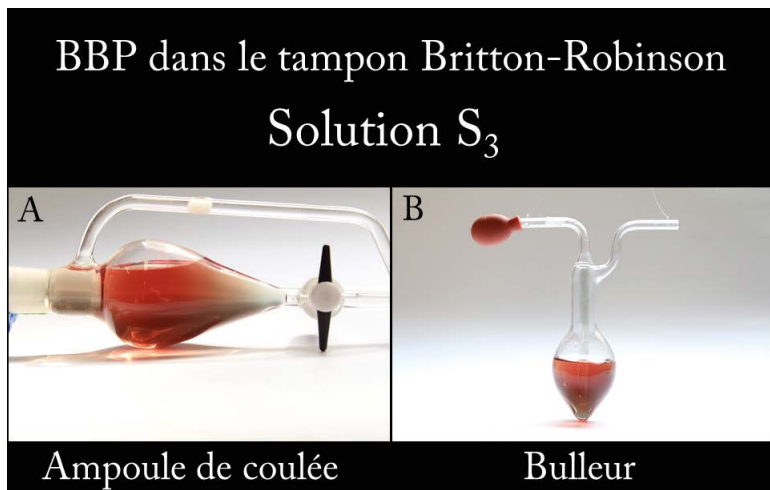


Figure 23 - Image de la solution S_3 contenue dans (A) une ampoule de coulée et (B) un bulleur.



Figure 24 - Image de la solution S_3 contenue dans plusieurs ustensiles de verrerie utilisés en chimie. De gauche à droite et de bas en haut : boîte de Pétri, ampoule de coulée, cuve rectangulaire en verre, cuve en plastique de 1 cm d'épaisseur, fiole jaugée, pipette Pasteur, erlenmeyer et bécher.

tampon Britton-Robinson peuvent également être obtenues dans le cas du tampon Acétate et sont présentées figures 25 et 26 (cf. page ci-après).

- ◆ Une vision par le dessus des solutions S_1 à S_4 contenues dans une cuve nous apparaît rouge-orangé, car le trajet optique est plus élevé que lors d'une vision de côté (cf. figure 17).

CONCLUSION

Cet article détaille la préparation d'une solution de BBP de concentration $3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans deux tampons (Acétate et Britton-Robinson) possédant la propriété d'être perçue de deux couleurs différentes (vert ou rouge) suivant la concentration, le récipient dans lequel elle est contenue ou notre angle de vision. Cette solution amène alors à se questionner sur le processus de la vision et la perception des couleurs chez les êtres humains.

Cette solution s'appuie de plus sur le BBP qui est un indicateur coloré très utilisé dans la plupart des laboratoires d'enseignement de chimie du secondaire et du supérieur. La préparation de la solution ne requiert par ailleurs aucun produit particulièrement exotique et/ou d'un prix excessif. Elle peut de plus être avantageusement utilisée dans des cours de collège sur la couleur et du lycée sur la loi de Beer-Lambert.

REMERCIEMENTS

Nous voudrions également remercier Cécile Dumas-Verdes pour son aide et ses conseils précieux à la rédaction de cet article. Nous tenions également à remercier Stéphane Maisonneuve qui n'a pas ménagé son temps pour réaliser de magnifiques photos de la solution dans les différents récipients ce qui n'était pas chose aisée. Nous tenions également à remercier Emmanuelle et Daniel Cazayus-Claverie ainsi que Rémi Métivier et Clémence Allain pour leur aide précieuse à la compréhension de l'obtention du diagramme CIE. Finalement nous voudrions adresser nos remerciements à Nathalie Blanc et Geneviève Canicave, collègues de l'académie d'Aix-Marseille qui nous ont initiés au phénomène mis en avant dans cet article sur une solution de xylène cyanol lors des JIREC 2014 (Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie) qui avaient pour thème : la couleur.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] <http://www.larousse.fr/dictionnaires/francais>
- [2] <http://www.guide-vue.fr/glossaire/macula>



Figure 25 - Image de la solution S_3 contenue dans une boîte de Pétri (A) vue de face et (B) vue de côté.

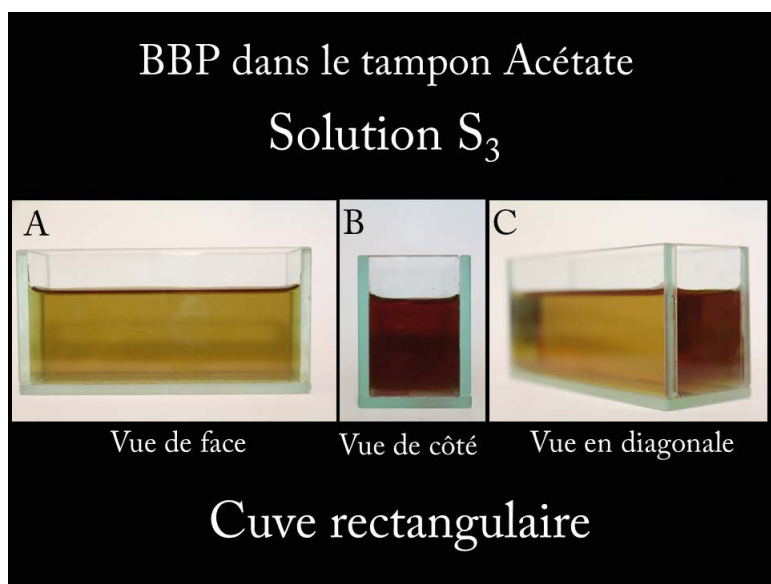


Figure 26 - Image de la solution S_3 contenue dans une cuve rectangulaire en verre (10×2 cm) (A) vue de face, (B) vue de côté et (C) vue en diagonale.

- [3] <http://www.astrosurf.com/luxorion/facultes-sensorielles.htm>
- [4] J. Guild, "The colorimetric properties of the spectrum", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. A230, p. 149-187, 1931.
- [5] W.D. Wright, "A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours", *Transactions of the Optical Society*, vol. 30, p. 141-164, 1928.
- [6] <http://www.cis.rit.edu/research/mcsl2/online/cie.php>
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/CIE_XYZ

**Jonathan PIARD***Professeur agrégé (PrAg)*

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)

**Jean-Pierre PLACIAL-MARZIN***Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)*

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)

**Clément DORÉ***Technicien*

Département de chimie

École normale supérieure (ENS)

Cachan (Val-de-Marne)