

Huitième Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes

Expériences spectaculaires et démonstratives sur le thème de la lumière

par Richard-Emmanuel EASTES
École Normale Supérieure - Département de chimie
24, rue Lhomond - 75005 Paris
eastes@junie.ens.fr

Monique DUBOIS-GANCE
Commissariat à l'énergie atomique - Direction des sciences de la matière
91191 Gif-sur-Yvette

Arnaud FÉTIQUE
Chargé des affaires culturelles
Institut français de Heidelberg - Allemagne

RÉSUMÉ

Nous avons dans le n° 813 d'avril 1999 (pp. 661-664), publié un compte-rendu du Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes organisé par la ville de Chamonix Mont-Blanc en 1998 sur le thème de la lumière, et annoncé le neuvième festival qui vient d'avoir lieu du 12 au 15 mai sur le thème : Demain, Les nouvelles frontières. Comme prévu, nous publions dans ce numéro les expériences de physique et de chimie que nous avons réalisées sur le thème de la lumière en 1998.

Le thème de la lumière est, par essence, propice à la réalisation d'expériences spectaculaires, de par leur caractère très visuel. Pour illustrer le concept de lumière en chimie plus particulièrement, les manipulations peuvent être regroupées selon trois axes majeurs : les modes d'émission de la lumière (combustion, fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence), l'utilisation de la lumière pour effectuer des transformations chimiques (photosensibilisation, photochimie), chimie et couleur (indicateurs colorés de pH et rédox, solvatochromie, thermochromisme...). En physique, nous avons choisi d'illustrer deux phénomènes physiques de l'atmosphère liés à la lumière : l'effet de serre et l'effet de mirage.

Les expériences qui suivent, spectaculaires et très démonstratives tout en demeurant simples à réaliser, illustrent de nombreux aspects de l'importance de la lumière dans les sciences physiques et dans la vie de tous les jours. Les indications fournies ainsi que les références bibliographiques correspondantes permettront aux collègues

intéressés de refaire ces expériences, soit dans un cadre strictement scolaire, soit dans le cadre de démonstrations destinées à la vulgarisation scientifique.

Un article similaire mais moins complet est paru dans le numéro de mai 1999 de l'*Actualité Chimique*.

AVERTISSEMENT

La réalisation d'expériences spectaculaires n'est pas toujours dépourvue de risques. Dans les expériences qui suivent, nous avons essayé de fournir les indications nécessaires pour prévenir tout danger lors des manipulations et du retraitement des produits formés. Toutefois, nous recommandons la plus grande prudence à chaque fois, et déconseillons fortement la réalisation de ces expériences par des enfants. Le port de lunettes de sécurité pour les expérimentateurs est indispensable pour chaque expérience.

1. DIVERS MODE D'ÉMISSION DE LA LUMIÈRE

1.1. La combustion

Les exemples les plus courants en matière d'émission de lumière sont naturellement les réactions de combustion. Toute réaction de combustion nécessite un combustible (la substance qui brûle) et un comburant (la substance qui fait brûler).

☆ Dans la plupart des réactions de combustion le comburant est l'oxygène de l'air. L'exemple le plus simple est l'illustration du principe de la bougie. Une bougie est fixée sur le fond d'un cristalliseur. Une fois allumée, elle est recouverte d'une éprouvette légèrement plus haute qu'elle. Après quelques instants, la bougie s'éteint, ce qui prouve sans équivoque la consommation du comburant, remplacé par le dioxyde de carbone. Il est envisageable d'ajouter quelques centimètres d'eau au fond du cristalliseur, pour rendre étanche la partie intérieure de l'éprouvette renversée¹.

Il est en outre intéressant de signaler sur quel mécanisme repose le fonctionnement de la bougie, dont la complexité étonne toujours l'assistance. En l'absence de mèche en effet, il est impossible d'allumer une bougie. Celle-ci est indispensable pour assurer un contact entre la cire fondue et l'air oxygéné qui monte vers elle, aspiré par l'élévation des gaz de combustions chauds, moins denses que l'air ambiant. Ce n'est en effet pas la mèche qui brûle, mais bien la cire : désolidarisée de la cire, elle se consume en quelques instants, en émettant une fumée noire². Mais d'où vient la cire fondue, et comment parvient-elle à monter dans la mèche ? Elle est en fait produite par la chaleur dégagée par la combustion de la cire qui se trouve déjà dans la mèche ; en d'autres termes, la bougie entretient sa propre combustion. Ce comportement suicidaire est très différent du prin-

cipe de la lampe à pétrole. Mais comme dans la lampe à pétrole, le combustible liquide, ici la cire fondue, monte dans la mèche par un phénomène complexe que l'on nomme capillarité.

Lorsque l'on observe la flamme, par ailleurs, on remarque la présence de plusieurs couleurs, et notamment la présence d'un cône sombre juste au-dessus de la mèche. La couleur jaune de la flamme provient de la présence de fines particules de carbone encore non oxydées qui, chauffées, s'ionisent et forment un plasma, dont les étapes de recombinaison produisent de la lumière visible. Quant à l'intérieur du cône, il constitue la partie la plus froide de la flamme. L'interprétation en est simple mais intéressante. On comprend facilement pourquoi à l'extérieur de la flamme, la température est faible : les enfants expliquent qu'à trop grande distance de la mèche il n'y a rien à brûler ; en d'autres termes, la concentration en combustible (ici les molécules de cire volatilisées, ou les produits d'oxydation incomplète de celles-ci) est trop faible pour que la combustion soit possible. Mais si l'intérieur de la flamme est plus froid que son enveloppe, c'est parce que le comburant (ici, le dioxygène) fait défaut, étant consommé avant de pouvoir parvenir dans le cône central ! Ainsi, la partie la plus chaude de la flamme est approximativement la région de l'espace où le produit des concentrations en combustible et en comburant est maximal³, et non simplement la concentration en combustible...

Mais au fait, pourquoi la flamme possède-t-elle une surface si bien définie ? Ne faudrait-il pas s'attendre à une décroissance d'intensité lumineuse bien plus lente et régulière ? Ces questions furent laissées sans réponses, pour maintenir l'étonnement des spectateurs vis-à-vis d'un phénomène qu'ils pensaient connaître parfaitement. Bien d'autres questions peuvent encore être soulevées⁴, ce qui montre que nul n'est besoin de dispositif sophistiqué pour vulgariser la science et attiser la curiosité des spectateurs.

☆ De même, la combustion de métaux dans des conditions particulières conduit à la formation de flammes ou flammèches de couleurs intenses et variées. La combustion de poudre de fer pyrophorique (c'est-à-dire qui s'enflamme spontanément à l'air) est très spectaculaire ; cette poudre (mélange de fer et d'oxyde de fer (II)) est obtenue par pyrolyse de l'oxalate de fer (II), dans des conditions strictement anaérobies. Quatre centimètres de cette substance sont placés dans un tube à essais épais, munis d'un bouchon percé, traversé par un tube à dégagement. Le tube est placé au-dessus de la flamme pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que le rougissement du composé noir qui se forme soit observé, et que le dégagement gazeux soit devenu imperceptible.

Attention : le mélange de gaz qui s'échappe lors de la pyrolyse contient du monoxyde de carbone ; il est donc important d'opérer à l'extérieur, ou sous hotte ventilée ; il est encore envisageable de faire passer ces gaz dans un bec Bunzen allumé, en les mélangeant au gaz de ville en amont du bec.

Après la pyrolyse, sans attendre son refroidissement, la poudre noire obtenue est saupoudrée rapidement sur le sol depuis une hauteur de 1 à 2 m. L'opération doit se dérouler dans l'obscurité totale, et le sol doit être protégé par un revêtement non inflammable. La température de la poudre, à son arrivée sur le sol, atteint en effet plusieurs centaines de degrés. L'effet est spectaculaire, et lorsqu'il est réalisé dans de bonnes conditions, il peut illustrer de façon imagée une pluie d'étoiles filantes. C'est aussi l'exploitation que nous en fîmes à Chamonix. L'équation-bilan correspondante est : $Fe + FeO + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$. Ce composé est obtenu sous forme de poudre très fine de couleur rouille (attention, elle tache les doigts, les vêtements et la moquette).

Remarque : il est possible de conserver la poudre après la pyrolyse, pour effectuer l'expérience plus tard. Mais dans ce cas, lors du refroidissement du tube, une dépression se crée en son sein, ce qui a pour effet de faire pénétrer de l'air, et donc de l'oxygène. Par conséquent, il faut donc absolument le placer sous atmosphère contrôlée (azote, argon, dioxyde de carbone...) lors de cette opération. En outre, il ne faut pas oublier de réchauffer la poudre au rouge avant l'ouverture du tube, sans quoi l'effet est insignifiant.

☆ La combustion du potassium métallique dans l'eau est également intéressante. Le potassium réagit avec l'eau et forme de l'hydroxyde de potassium (potasse) et de l'hydrogène gazeux, qui s'enflamme spontanément ; cette combustion provoque l'inflammation du potassium qui brûle à son tour dans l'oxygène avec une flamme violette caractéristique. Si un indicateur coloré est placé dans l'eau, son changement de teinte peut mettre en évidence la formation de potasse. Le potassium peut éventuellement être remplacé par du sodium, moins réactif, qui brûle avec une flamme jaune ; mais l'effet est moins spectaculaire.

Attention : la manipulation du potassium est dangereuse ; il doit être au contact de l'air libre le moins longtemps possible, et manipulé avec précautions. En outre, le cristalliseur qui contient l'eau doit impérativement être recouvert d'un autre cristalliseur renversé, de taille légèrement supérieure, et les morceaux de potassium introduits très rapidement. De petites projections de potassium fondu sont en effet fréquentes. Neutraliser la solution avec une solution diluée d'acide chlorhydrique avant de la jeter à l'évier. Prendre garde aux éventuelles traces résiduelles de potassium sur tous les instruments utilisés, et surtout sur les parois des cristalliseurs.

Des exemples très spectaculaires de combustion anaérobie (c'est-à-dire en l'absence d'oxygène, au sein d'un liquide ou sous atmosphère inerte) illustrent un autre aspect du phénomène d'émission de lumière par combustion ; le comburant utilisé est alors un oxydant tel que le permanganate de potassium, les combustibles étant l'éthanol [1a, 1b, 1c] ou le glycérol (glycérine).

☆ La première expérience consiste à déposer de petits cristaux de permanganate de potassium à l'interface d'un système acide sulfurique concentré / éthanol. La réaction se déroule dans un tube à essais placé dans de l'eau froide. Au contact de l'acide sulfurique, le permanganate de potassium se transforme en heptoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7), qui oxyde alors l'éthanol en émettant de petites flammes au sein même du liquide. Nous déconseillons toutefois l'expérience, que nous jugeons trop dangereuse.

☆ La seconde est plus sûre ; elle consiste à placer 2 mL de glycérol à l'aide d'une pipette Pasteur, sur un petit cône de permanganate de potassium finement broyé (environ 5 g), placé dans une coupelle à usage unique en aluminium. Celle-ci est déposée au fond d'un grand bécher, que l'on referme rapidement après l'introduction du glycérol, à l'aide d'un cristalliseur retourné. On observe la formation de fumées blanches, puis d'étincelles, et enfin le développement d'une flamme violette. Pour prouver que le comburant n'est pas le dioxygène mais l'ion permanganate lui-même, il est possible de vider l'oxygène du bécher avant l'introduction du glycérol, en y plaçant une bougie allumée, et en attendant qu'elle s'éteigne.

Les résidus, du carbonate de potassium et divers oxydes de manganèse, sont éliminés par dispersion dans l'eau.

1.2. La fluorescence [2]

La fluorescence est la propriété dont disposent certaines substances d'emmagasinier de l'énergie par absorption de photons de fréquence ν_0 , et de la restituer instantanément sous la forme de photons de longueur d'onde ν_1 différente de ν_0 (voir figure 1).

Toutes les substances absorbent et réémettent la lumière, généralement instantanément, et les longueurs d'onde réémises (non absorbées par le matériau) sont presque toujours identiques à celles des ondes incidentes. Deux niveaux d'énergie seulement sont alors mis en jeu : l'excitation et la désexcitation radiatives correspondent alors à des transitions⁵ de mêmes énergies.

Mais dans le cas de la fluorescence, il faut faire intervenir un troisième niveau, d'énergie intermédiaire (niveau 2). Le système, après irradiation (fréquence ν_0), se retrouve dans le niveau le plus élevé (niveau 1), puis passe dans le niveau intermédiaire par désexcitation non radiative (thermique par exemple). Si ce niveau possède certaines caractéristiques (en l'occurrence, la fonction de spin et la symétrie) «compatibles»⁶ avec celles du niveau fondamental (niveau 0), le système peut y «redescendre» instantanément, par émission d'un photon de fréquence ν_1 , dont l'énergie est bien sûr inférieure à celle du photon initial⁷.

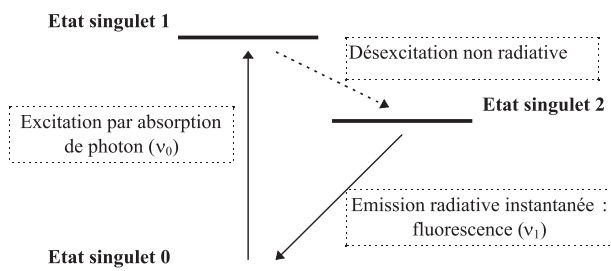


Figure 1 : Schéma simplifié du phénomène de fluorescence ;
 $h\nu_0 = E_1 - E_0$ et $h\nu_1 = E_2 - E_0$.

la substance semble alors émettre plus de lumière qu'elle n'en reçoit. Ce phénomène étonnant peut être utilisé par le chimiste, mais aussi dans beaucoup de situations de la vie courante.

☆ Il est intéressant d'introduire la notion de fluorescence grâce à la synthèse d'un luminophore par simple broyage de deux poudres minérales (le bromure de magnésium $MgBr_2$ et le chlorure d'étain $SnCl_2$) dans un mortier⁸. La substance ainsi obtenue transforme la lumière ultraviolette (invisible) en une intense lumière jaune.

La façon la plus spectaculaire de réaliser cette expérience consiste à se placer dans l'obscurité, en n'éclairant les deux solides qu'avec une faible source de lumière ultraviolette (par exemple une lampe utilisée pour la révélation des plaques de chromatographie sur couche mince). Les poudres (1 g de $MgBr_2$, 6 H_2O et une pointe de spatule de $SnCl_2$) sont lentement mélangées : elles s'illuminent progressivement.

L'interprétation communément admise est la suivante : l'incorporation d'ions Sn^{2+} dans le réseau cristallin du bromure de magnésium induit en fait des défauts de structure, qui causent l'apparition du phénomène observé. D'autres ions métalliques (en général des ions alcalins), peuvent être utilisés pour la synthèse de luminophores de diverses couleurs.

Les produits de la réaction peuvent être jetés à l'évier.

☆ Le prolongement de cette manipulation est la mise en évidence de substances appelées « azurants optiques » dans le papier et les lessives, destinés à rendre leurs supports « plus blancs que blancs », toujours grâce au phénomène de fluorescence. Ces molécules absorbent la lumière ultraviolette du soleil ou des lampes spéciales des discothèques, et la transforment en lumière visible. Les vêtements, et notamment les vêtements blancs, brillent alors d'un éclat particulier. Les scientifiques que nous sommes sont souvent un peu exaspérés par le langage des publicitaires, mais dans le cas présent, force est de

En fonction des valeurs de ν_0 et ν_1 , plusieurs cas peuvent se présenter. Mais les plus intéressants sont ceux pour lesquels ν_0 correspond à de la lumière ultraviolette (invisible pour l'œil, et pour cette raison également appelée « lumière noire »), et ν_1 correspond à de la lumière visible. Pour l'œil humain, la

constater que les lessives qui lavent «plus blanc que blanc» existent bel est bien (voir également [4]).

☆ Cette propriété de fluorescence permet également de «visualiser» la lumière ultraviolette, et à cet effet, il est intéressant d'utiliser les plaques de chromatographie sur couche mince fluorescentes (CCM) utilisées dans les laboratoires de chimie. Diverses expériences mettant en jeu la «lumière noire» peuvent ainsi être réalisées, et permettent d'étudier son comportement vis-à-vis de diverses substances chimiques, c'est-à-dire la transparence ultraviolette de ces substances. Quelques exemples caractéristiques sont illustrés successivement par les cas du verre et du quartz (tubes à essais), puis de l'eau, de l'acétone, du cyclohexane et de divers composés en solution, que l'on place dans le tube de quartz entre la source de lumière ultraviolette et la plaque CCM. Il apparaît de façon évidente que le quartz, le cyclohexane et l'eau (faible épaisseur) sont transparents à la lumière ultraviolette, alors que le verre, l'acétone et les substances organiques insaturées lui sont opaques.

Après ces démonstrations, les enfants comprennent très bien pourquoi on ne peut bronzer derrière une vitre, et sur quel principe repose l'utilisation des crèmes solaires. Il est en effet possible de dissoudre de l'huile solaire dans le cyclohexane placé dans le tube de quartz, et de montrer que le milieu devient alors opaque au rayonnement ultraviolet. Celui-ci étant responsable du brunissement de la peau, mais aussi des «coups de soleil», il apparaît clairement que cette propriété peut être mise à profit pour protéger la peau.

1.3. La phosphorescence [2]

La phosphorescence est un phénomène très analogue à la fluorescence, mais légèrement plus complexe (voir figure 2). Cette fois encore, les substances phosphorescentes emmagasinent de l'énergie par absorption de photons (fréquence ν_0), puis la restituent, toujours sous la forme de photons d'énergie inférieure (fréquence ν_1) à celle de la lumière initiale. Mais cette restitution est retardée dans le temps, le délai pouvant atteindre plusieurs heures. Ce retard est dû au fait que le niveau intermédiaire (niveau 2) dans lequel se retrouve le système après l'excitation initiale et la désexcitation non radiative, possède une fonction de spin ou une symétrie «incompatibles»⁹ avec celles du niveau fondamental¹⁰ (niveau 0). En général, la raison pour laquelle la transition entre ces niveaux est interdite provient de la différence des spins correspondants (la transition est dite «interdite de spin»).

Ainsi, après l'irradiation initiale, toutes les molécules se retrouvent dans un état excité (niveau 2) qui joue le rôle de réservoir d'énergie, puisqu'elles ne peuvent en redescendre. Heureusement, les règles de sélection peuvent être violées de temps à autre dans certaines conditions¹¹, et des molécules se désexcitent régulièrement en émettant un photon de fréquence ν_1 , inférieure à ν_0 ¹².

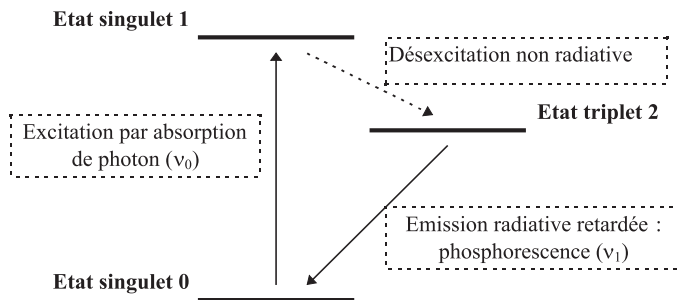


Figure 2 : Schéma simplifié du phénomène de phosphorescence ;
 $h\nu_0 = E_1 - E_0$ et $h\nu_1 = E_2 - E_0$.

On suppose ici que l'émission de lumière se fait par le biais d'une transition «interdite de spin», ce qui constitue le cas le plus courant.

La chimiluminescence est un cas particulier de phosphorescence, et constitue un phénomène très spectaculaire. Dans ce cas, aucune molécule n'absorbe de lumière pour la restituer plus tard ; les molécules excitées sont en fait directement produites par une réaction chimique, et ce, dans un état tel que là encore, la désexcitation radiative est «interdite»¹³. Elle ne se fait donc pas instantanément, mais seulement de temps à autre, au hasard des violations des règles de sélection.

★ Le mélange de deux solutions de couleurs ternes (dont l'une contient une substance aromatique appelée luminol [6a, 6b, 6c, 6d, 6e]) conduit à l'émission d'une intense lumière bleu électrique au sein même du mélange ; le composé responsable de ce phénomène est un dérivé du luminol oxydé par l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), qui est produit dans un état excité (état triplet de spin) ; sa lente désexcitation (en état singulet) s'effectue par transition radiative, c'est-à-dire par émission de lumière. La réaction s'effectue en milieu basique, et est catalysée par l'hexacyanoferrate (III) de potassium. Le mélange des deux solutions peut être dirigé dans une série de canalisations transparentes, afin d'accentuer l'effet théâtral. On placera également avantageusement des cristaux d'hexacyanoferrate de potassium dans le bécier de récupération de la solution à la sortie des canalisations, ce qui aura pour effet de raviver momentanément l'émission de lumière.

La solution obtenue peut être concentrée (par évaporation, sous hotte ventilée), et transférée dans un récipient de récupération des métaux lourds.

★ L'expérience d'oxydation du luminol est extrêmement classique, et figure dans de nombreuses références. Des expériences analogues (notamment de chimiluminescence à deux couleurs) existent avec d'autres réactifs (luminescence de l'oxygène singulet,

photosensibilisation de colorant, etc.) [7a, 7b], et des kits destinés à la réalisation de manipulations de chimiluminescence sont en outre disponibles chez certains fournisseurs de matériel pédagogique.

Ce type de réactions permet d'illustrer la transformation de l'énergie chimique en lumière dans des conditions douces (non destructrices), analogue au phénomène inverse de celui qui est mis en jeu lors de la photosynthèse. Il est surtout très analogue aux réactions utilisées par les vers luisants, les lucioles et les organismes bioluminescents marins (poissons, algues et crustacés), qui produisent de la lumière pour éclairer, se camoufler, effrayer des prédateurs ou attirer des proies.

2. UTILISATION DE LA LUMIÈRE POUR EFFECTUER DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

2.1. La photosensibilisation

Le principe en est le suivant : un morceau de papier (ou d'étoffe) imprégné d'une substance organique ou minérale appropriée, soumis à un éclairage intense pendant quelques secondes, prend une vive teinte colorée. Si un «cache» masque partiellement le tissu, il y laisse son empreinte. L'image peut ensuite être «fixée» par immersion du tissu dans un bain adéquat. Le principe est exactement identique à celui qui est mis en jeu en photographie.

L'expérience suivante en propose un exemple [8a, 8b]. Une solution photosensible est réalisée par dissolution de 3 g d'hexacyanoferrate (III) de potassium et de 4 g de citrate de fer (III) ammoniacal dans 80 mL d'eau distillée. Un papier-filtre en est imprégné.

Sous l'action de la lumière du soleil, d'une lampe UV ou d'une lampe halogène, le citrate de fer (III) qui imprègne le filtre en papier se décompose, et produit des ions fer (II). Le citrate est en effet réducteur, et les ions fer (III) oxydants ; le composé initial est donc métastable et se décompose facilement, à la lumière ou sous l'action de la chaleur¹⁴. Les ions fer (II) produits réagissent avec l'hexacyanoferrate de potassium présent, ce qui conduit à une substance bleue très colorée nommée bleu de Prusse. Si le filtre en papier a été recouvert d'un cache, une image est formée ; elle doit être fixée par immersion du filtre dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (1 mol.L^{-1}) pendant cinq minutes, puis rincée à l'eau claire.

Les résidus doivent être transférés dans un récipient destiné au recyclage des métaux lourds.

2.2. La photochimie

Il existe également des expériences de synthèse organique par photochimie (voir par exemple [10]) (action de lumière visible ou ultraviolette pour effectuer la transformation des réactifs), mais elles sont en général peu spectaculaires. Aucune ne fut présentée à Chamonix.

Il était toutefois essentiel de rappeler à ce sujet le mécanisme de la vision [11], qui s'explique très bien de façon simple si l'on compare la molécule de rétinol, un aldéhyde très conjugué issu de l'oxydation de la vitamine D, à un ressort¹⁵. Ce ressort, sous sa forme tendue (dans laquelle une des doubles liaisons est de configuration Z), est emprisonné dans une cavité de même forme que lui, au sein d'une protéine nommée opsine (l'association rétinol / opsine est la forme «rhodopsine» que l'on nomme également «pourpre de la vision»). Lorsqu'il est frappé par un photon de lumière visible, ce ressort se détend rapidement (le rétinol subit en effet une isomérisation Z / E, la forme E étant la plus stable pour des raisons d'encombrement stérique), provoquant la déformation de la cavité, qui à son tour provoque l'émission d'un signal le long du nerf optique¹⁶.

Le rétinol détendu est alors expulsé de la cavité, dont la forme ne lui est plus adaptée, avant d'être retenu (c'est-à-dire ré-isomérisé) par une protéine nommée rétinol-isomérase. Il se relie alors à une molécule d'opsine, en attendant l'illumination suivante. Le phénomène d'éblouissement est donc très facile à comprendre : si un flash de lumière trop violente vient frapper la rétine, toutes les molécules de rétinol liées à l'opsine se retrouvent sous leur forme détendue (E) ; le temps que ces molécules sortent de leur cavité et soient remplacées par de nouvelles molécules tendues, la vision est impossible. Cela peut prendre quelques secondes. Cependant, l'isomérisation Z / E du rétinol est extrêmement rapide, de sorte que l'absorption d'un photon et la perception du signal nerveux correspondant sont quasi simultanées.

Remarque : le mécanisme que nous avons décrit plus haut est celui qui se produit dans les cellules du pourtour de la rétine que l'on nomme «bâtonnets» ; ces cellules réagissent à toutes les fréquences de lumière de façon indifférenciée, mais sont extrêmement sensibles. C'est pour cette raison que notre vision latérale est très performante. D'autres cellules, moins nombreuses (trois millions contre un milliard) et situées dans la région centrale de la rétine, sont appelées «cônes». Elles fonctionnent en lumière vive mais distinguent les couleurs. Le rétinol y est en effet lié à trois molécules légèrement différentes de l'opsine, et les trois associations qui en résultent peuvent ainsi absorber des lumières de longueurs d'ondes différentes, rouges bleues ou vertes¹⁷. Mais le principe est exactement le même.

Il est par ailleurs étonnant de constater que tous les êtres vivants doués de vision ont adopté la molécule de rétinol, idéale pour cette fonction pour diverses raisons.

D'autres molécules analogues, telles le carotène les xanthophylles [12], sont présentes chez de nombreuses espèces animales et végétales, qui exploitent leurs propriétés d'absorption de la lumière visible¹⁸. Cela nous mène directement au paragraphe suivant.

3. LUMIÈRE ET COULEUR

Toutes les manipulations mettant en jeu la notion de couleur peuvent illustrer le thème de la lumière, puisque la couleur d'une substance caractérise directement son interaction avec les radiations lumineuses. Les expériences qui suivent mettent en évidence les variations de couleurs que présentent certains composés, lorsque changent les propriétés physico-chimiques de leur environnement.

3.1. Les indicateurs d'acidobasicité

La couleur de certains colorants (nommés indicateurs colorés) dépend du pH (grandeur reliée à la concentration en ions hydronium H_3O^+ dans le milieu). Trois solutions aqueuses basiques (pH = 8 ; 100 à 200 mL) sont obtenues à partir d'eau distillée et d'hydroxyde de sodium. Elles contiennent trois indicateurs colorés différents (rouge Congo, vert de bromocrésol, rouge de méthyle) dont les quantités doivent être importantes pour que l'effet soit spectaculaire. Elles sont simultanément soumises à un barbotage de dioxyde de carbone, en y faisant passer de l'air expiré par de très jeunes spectateurs (munis de lunettes de sécurité !). Le dioxyde de carbone passe en solution et réagit avec les ions hydroxyde, ce qui fait baisser le pH et finit par provoquer le changement de teinte de chacun des trois indicateurs colorés, en même temps que fusent les exclamations de l'assistance. Les enfants sont ravis, et sont applaudis...

3.2. Les indicateurs d'oxydoréduction

Deux expériences analogues sont proposées, et mettent en jeu des indicateurs colorés dont la couleur dépend cette fois du pouvoir rédox du milieu (capacité à céder ou à capter des électrons auprès d'autres substances).

☆ La première est dite «expérience de la bouteille bleue» [13a, 13b]. Une solution basique de glucose contenant quelques milligrammes d'un colorant nommé bleu de méthylène est placée dans un erlenmeyer fermé (3 g de soude, 13 g de glucose, 250 mL d'eau). Elle est incolore, mais lorsque le récipient est agité vigoureusement, elle prend une teinte bleu foncé, qui disparaît après quelques instants. L'expérience peut être répétée plusieurs fois. L'explication est la suivante : le glucose est un aldéhyde, et à ce titre présente des propriétés réductrices. Or en milieu réducteur, le colorant utilisé est incolore. Cependant, l'agitation de la solution permet le contact de ce colorant avec l'oxygène de l'air qui l'oxyde ; il prend alors une teinte bleue. Après quelques instants, il est à nou-

veau réduit par le glucose et se redécouloire. Les enfants peuvent réaliser cette expérience sans autres risques que ceux relatifs à la manipulation de solutions basiques.

☆ La deuxième expérience est analogue, mais met en jeu un colorant qui peut prendre trois teintes différentes. Il s'agit du carmin d'indigo (le sel disodique de l'acide indigo-5,5'-disulfonique), dont on introduit une très petite quantité (20 mg) dans une solution à 35°C de 7 g de glucose dans 350 mL d'eau ; le milieu prend une teinte bleu foncé. 100 mL d'une solution de soude (3 g) sont ajoutés ; la solution devient verte. Après quelques instants, elle vire au rouge, puis au jaune. Elle est alors déversée dans un récipient vide d'une hauteur de 50 à 60 centimètres, pour favoriser son contact avec l'oxygène de l'air. Le carmin d'indigo est réoxydé, et la solution est verte à son arrivée dans le bécher. Après quelques secondes, elle revire au rouge, puis au jaune. La manipulation, très spectaculaire, peut être renouvelée de cinq à dix fois [14].

3.3. La solvatochromie

Les expériences de solvatochromie sont particulièrement démonstratives.

☆ Divers complexes organométalliques, choisis pour les propriétés donneurs ou accepteurs de paires d'électrons de leurs ligands ou de leurs centres métalliques, sont introduits dans plusieurs solvants organiques (également donneurs et accepteurs de paires d'électrons) et interagissent de manières différentes avec chacun d'eux. Ces interactions modifient leurs structures géométriques et électroniques, ce qui se traduit par des interactions différentes dans chaque cas avec la lumière. Les complexes prennent donc des teintes qui dépendent du solvant dans lesquels ils sont placés.

Ces observations sont à l'origine de la mise au point par FUKUDA et SONE [15] d'indicateurs colorés acido-basiques de Lewis, c'est-à-dire permettant d'apprécier le pouvoir donneur ou accepteur des solvants [16a, 16b]. Le composé qui sert de référence est le complexe plan carré $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$, NO_3^- ¹⁹. En présence d'un solvant donneur, il se transforme en complexe octaédrique en fixant une molécule de solvant de chaque côté du plan initial, par l'intermédiaire d'une liaison dative (donneur-accepteur). Le changement de coloration qui en résulte, ou plutôt le déplacement du maximum d'absorption en spectrophotométrie UV-visible, caractérise le pouvoir donneur du solvant considéré. De même, le pouvoir accepteur des acides de Lewis se mesure grâce au complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2]^{20}$. En présence d'un solvant ou d'une substance acide de Lewis (notée A), le doublet non liant de chaque groupement cyano peut se lier à une molécule de A, pour former le composé $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2\text{A}_2]$ dont la couleur dépend de la force de l'interaction entre A et l'atome d'azote.

Les résultats sont les suivants :

Solvant	Pouvoir donneur	λ max	Couleur
Pyridine	fort	660 nm	vert
2-méthyl pyrrolidone	assez fort	612 nm	bleu
Acétone	moyen	596 nm	bleu-violet
Chloroforme	faible	410 nm	jaune

Tableau 1 : Pouvoirs donneurs de divers solvants, caractérisés par la fréquence d'absorption maximale du complexe $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$, NO_3^- solvaté.

Solvant	Pouvoir accepteur	λ max	Couleur
Acide formique	fort	410 nm	jaune-orangé
Éthanol	moyen	562 nm	rouge-magenta
Dichloroéthane	faible	590 nm	violet
Acétonitrile	faible	595 nm	bleu-violet

Tableau 2 : Pouvoirs accepteurs de divers solvants, caractérisés par la fréquence d'absorption maximale du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2]$ solvaté.

☆ D'autres composés sont sensibles au taux d'humidité de l'atmosphère, et leurs couleurs varient en fonction de leurs degrés d'hydratation. Leurs applications pratiques sont très étendues, notamment au laboratoire de chimie. On peut étudier par exemple les cas du chlorure de cobalt CoCl_2 et du sulfate de cuivre CuSO_4 . Les complexes hydratés colorés sont placés dans des tubes à dégagement et chauffés à la flamme d'un bec Bunsen. Le sulfate de cuivre devient blanc, et quelques gouttes d'eau lui font reprendre sa couleur bleu clair d'origine. Le chlorure de cobalt est hexahydraté. De rose, sa coloration passe au violet, puis au bleu clair ; un dégagement de vapeur d'eau qui se condense sur les parois du tube est perceptible. L'ajout de quelques gouttes d'eau fait passer la coloration au violet, puis au rouge en présence d'un bon excès.

3.4. Le thermochromisme

La couleur de certains composés peut également dépendre de leur température. Il s'agit du remarquable phénomène de thermochromisme, facile à mettre en évidence par des expériences simples.

☆ L'exemple le plus accessible est celui des petits thermomètres à cristaux liquides que l'on peut acheter en pharmacie. Ceux-ci se présentent sous forme de bandes en matière plastique, et lorsqu'ils sont placés sur une surface chaude (le front par exemple), la valeur de la température de cette surface apparaît.

Ces cristaux liquides sont des phases mésomorphes cholestériques [17], dont le pas L de l'hélice varie avec la température, ce qui fait varier leur couleur [18a, 18b, 18c, 18d]. En effet, une phase cholestérique éclairée en lumière blanche produit une lumière réfléchie colorée, car seules les longueurs d'onde telles que $2L \sin \theta = k\lambda$ sont réfléchies en phase (k est un entier naturel, et θ l'angle d'observation). On appelle *température sensible* la température pour laquelle le pas est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

Les cristaux liquides utilisés ici sont disposés sous forme de films, selon la forme de chiffres qui sont ceux de la température à laquelle ils réfléchissent en phase, une longueur d'onde appartenant à la lumière visible. Lorsque cette température est atteinte, les chiffres apparaissent et permettent la lecture.

D'autres dispositifs utilisant cet effet thermo-optique existent, et selon la nature des composés utilisés, on a pu obtenir des gammes de températures sensibles de plusieurs dizaines de degrés, et des sensibilités permettant de détecter par changement de coloration, des variations de température aussi faibles que $1/1000^\circ\text{C}$ [19]. Parmi les diverses applications possibles, citons les mesures de températures cutanées et la détection de tumeurs, la transformation instantanée d'images infrarouges en images colorées, la surveillance de température de circuits électroniques, la détection de défauts dans des métaux par vice de conductivité thermique, etc.

☆ D'autres matériaux sont thermochromes ; c'est par exemple le cas des cristaux $\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$, $\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$, ZnO , NH_4VO_3 , PbCO_3 [20], qui changent de couleur de façon réversible ou non lorsqu'on les chauffe.

Attention : les sels de métaux lourds sont toxiques. Les oxydes de vanadium sont notamment extrêmement dangereux. Après chaque expérience, ils doivent être transférés dans un récipient de récupération des métaux lourds.

4. PHÉNOMÈNES PHYSIQUES DANS L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE²¹

Ils sont évidemment innombrables, mais deux d'entre eux peuvent être très facilement modélisés.

4.1. L'effet de serre [21a, 21b]

Cette expérience permet d'illustrer le réchauffement d'une atmosphère chargée de dioxyde de carbone, soumise à une source de rayonnement infrarouge, lui-même issu de la conversion de la lumière visible par un corps noir. Le principe de l'expérience est donc exactement le même que celui du fameux effet de serre, produit dans l'atmosphère des planètes (et notamment de la Terre) par certains gaz, sous l'effet du rayonnement

infrarouge émis par la surface de leur sol. Lors de l'expérience, le réchauffement est bien sûr comparé à celui d'une atmosphère «normale» placée dans les mêmes conditions.

Deux béchers de 250 mL dont le fond fait office de corps noir (disque de laiton noirci par exemple par oxydation dans une solution basique de peroxodisulfate de potassium : 250 mL de solution de soude à 10 %, 2,5 g de $K_2S_2O_8$) sont exposés à une lumière intense (lumière de lampe halogène par exemple, placée suffisamment loin de l'expérience pour éviter l'échauffement des béchers par l'ampoule). Les deux extrémités d'un thermocouple sont disposées dans chacun des récipients ; on mesure une différence de température de l'ordre du degré. La lampe est alors éteinte, et l'un des béchers est rempli de dioxyde de carbone gazeux ; un verre de montre permet d'éviter le départ du gaz par diffusion. Le verre de montre est alors ôté, la lampe allumée, et peu de temps après, la différence de température atteint une dizaine de degrés.

La manipulation, relativement simple à mettre en œuvre, fait référence à la conversion de la lumière visible par un corps noir, à l'absorption de la lumière infrarouge par les composés polaires et quadrupolaires, et au réchauffement qui en résulte. Elle interprète donc avec précision un phénomène situé depuis quelques années au cœur de l'actualité scientifique.

4.2. L'effet mirage

Le phénomène de mirage est généralement connu, mais les mécanismes physiques qui lui donnent naissance ne sont pas toujours bien compris. Une expérience très simple permet d'illustrer de façon claire ce qui est à l'origine de ce phénomène : la propagation non rectiligne de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction non homogène.

On dispose sur un plan horizontal une cuve aux parois transparentes (verre, Plexiglas... comme pour un petit aquarium), dont la base est rectangulaire - $50 \times 5 \text{ cm}^2$ par exemple - et la hauteur de 8 à 10 cm. On étale une couche de gros sel blanc dans le fond, sur une épaisseur de 1,5 à 2 cm. On verse ensuite doucement de l'eau, sans faire de remous, mais assez rapidement quand même pour que l'eau ne dissolve le sel que le moins possible, et ceci jusqu'à ce que la hauteur d'eau soit de 6 à 7 cm. On laisse l'ensemble se mettre à l'équilibre : le sel au contact de l'eau se dissout, puis diffuse vers le haut de la solution. L'idéal est d'attendre suffisamment longtemps pour qu'un gradient homogène de salinité s'établisse suivant la verticale, depuis la couche de sel jusqu'au haut de la couche d'eau. Le temps d'attente varie comme le carré de la hauteur d'eau et pour quelques centimètres, une attente de deux heures peut être bonne. Le gradient est stable puisque le liquide le plus dense est en bas (seul le mécanisme de diffusion intervient), mais il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de perturbations extérieures, vibratoires ou thermiques.

Un faisceau laser de faible puissance - par exemple celui émis par un laser He-Ne de 2 mW - va permettre de mettre en évidence, de visualiser, l'effet du gradient de salinité sur la propagation de la lumière le long de la grande dimension de la cuve. Lorsque l'eau n'a pas encore été contaminée par le sel, le faisceau laser, envoyé perpendiculairement à l'une des petites faces de la cuve se propage dans l'eau en ligne droite, et ressort donc à la même hauteur qu'à l'entrée. Mais dès que le sel a diffusé dans toute la couche d'eau avec une concentration qui diminue avec la hauteur, le faisceau laser se propage en se courbant vers le bas (voir figure 3) et peut même, suivant sa hauteur sur la face d'entrée et la grandeur du gradient rencontré, plonger dans la couche de sel et ne pas ressortir de la cuve. Notons que le faisceau laser est visualisé dans l'eau grâce à la diffusion des petites poussières qui y sont toujours en suspension. L'établissement du gradient de salinité peut être suivi en mesurant à différents instants la variation de l'impact du faisceau laser sur un écran après traversée de la cuve.

Pourquoi le faisceau est-il dévié vers le bas, c'est-à-dire vers les régions riches en sel ? En se propageant dans la cellule, le faisceau rencontre un milieu qui dans un plan perpendiculaire à sa propagation présente une différence de concentration en sel, donc d'indice de réfraction. Le faisceau se courbe vers la région d'indice plus élevé, donc celle riche en sel. Ce comportement est à relier à la loi de réfraction de Descartes²² que l'on pourrait appliquer ici de façon locale et dont on peut déduire une relation générale donnant la courbure du trajet lumineux en fonction du gradient de l'indice de réfraction. Dans certains cas, il peut même y avoir réfraction totale.

Ainsi, dans le cadre de notre expérience, un observateur, qui regarderait dans la direction du faisceau laser après traversée de la cuve en déduirait une position erronée de la source lumineuse, car inconsciemment le cerveau interprète toujours les images reçues comme si la lumière nous parvenait en ligne droite.

L'effet mirage est en fait plus habituel que l'on ne croit, sans qu'il soit toujours aussi spectaculaire que celui que l'on peut rencontrer dans les déserts. Il se produit lorsque sous l'effet du rayonnement du soleil, le sol (sable, route goudronnée...) s'échauffe fortement. La couche d'air la plus basse, directement en contact avec le sol, s'échauffe à son tour, et échauffe la couche d'air supérieure. Celle-ci échauffe alors la couche suivante, et ainsi de suite. A chaque étape évidemment, l'échauffement est un peu plus faible. Or plus une couche d'air est chauffée, plus elle se dilate et plus son indice de réfraction diminue. Finalement, l'échauffement graduel des couches d'air conduit à un gradient de température vertical, c'est-à-dire à un gradient de densité, et donc à un gradient d'indice de réfraction²³. Cependant, il est orienté dans le sens opposé de celui de notre expérience. Cette fois, l'indice le plus faible est en bas. Par conséquent, les rayons lumineux sont courbés dans l'autre sens, vers le haut, et l'observateur au sol perçoit des

rayons lumineux qui semblent provenir de l'horizontale, mais qui viennent en fait du ciel. Voyant le ciel au niveau du sol, il pense y reconnaître de l'eau.

Si en outre le gradient d'indice de réfraction est très important, il peut apparaître un deuxième phénomène, la réflexion totale, qui courbe les rayons lumineux dans l'autre sens, c'est-à-dire vers le bas. Celle-ci se produit lorsqu'un rayon lumineux issu d'un milieu de faible indice de réfraction pénètre avec un angle d'incidence élevé dans un milieu d'indice de réfraction élevé. Dans les cas évoqués ci-dessus (route, désert, etc.), ce phénomène est susceptible de se produire lorsque le gradient d'indice de réfraction est présent sur une longue distance. Les rayons lumineux provenant d'un point éloigné, éventuellement derrière la ligne d'horizon, subissent une réflexion totale sur les couches d'air froid situées à quelques mètres du sol, et sont alors rabattus vers le bas, c'est-à-dire vers l'observateur. Celui-ci voit donc apparaître très près de lui et un peu en hauteur, des objets pourtant situés parfois à plusieurs kilomètres de là. Mais contrairement au cas évoqué ci-dessus, ces objets sont cette fois bien réels²⁴.

Il faut enfin signaler que les mirages ne sont pas tous dus à l'échauffement du sol. Il existe une troisième catégorie de mirages, dits «mirages froids», notamment au-dessus des océans. La mer, plus froide que l'air, peut refroidir les couches d'air, exactement comme le sable du désert peut les échauffer. Le gradient possède alors la même direction que dans notre expérience, et comme dans celle-ci, l'équilibre est stable et non plus métastable, puisque les couches les plus denses tendent à occuper les altitudes les plus basses. Les rayons lumineux sont cette fois encore courbés vers le bas, ce qui permet à un observateur placé sur la plage, de voir des objets qui sont en fait placés plus loin que la ligne d'horizon. C'est ainsi que récemment au Japon, les habitants éberlués d'une ville côtière ont un beau matin vu surgir des flots une ville entière... Ce phénomène est dû à la réfraction de la lumière, et à ce titre, il ne doit pas être confondu avec l'effet de réflexion totale décrit plus haut, bien que dans les deux cas, il soit possible d'observer des objets situés plus loin que la ligne d'horizon.



Figure 3 : Schéma montrant le trajet du faisceau laser dans une section verticale de la cuve.

CONCLUSION

Ces expériences ont permis aux spectateurs du festival de se familiariser avec les phénomènes lumineux en sciences physiques, et surtout de découvrir des aspects du

rayonnement électromagnétique dont ils ne soupçonnaient pas même l'existence. Si les enfants n'ont certes pas saisi toutes les interprétations fournies à cette occasion, nous avons pu en général déceler un grand intérêt de leur part. Nous espérons avoir ainsi contribué à susciter quelques vocations, mais surtout à leur avoir fait prendre conscience que plus qu'un spectacle de magie, nos expériences étaient fondées sur la réelle maîtrise des lois de la nature à laquelle les hommes du XX^e siècle sont parvenus.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'École Normale Supérieure et le Commissariat à l'Énergie Atomique pour le prêt du matériel et des réactifs chimiques que nous avons utilisés, ainsi que la ville de Chamonix pour son accueil exceptionnel. Cette année, au mois de mai, nous avons eu le plaisir de présenter une série d'expériences analogues, mais cette fois sur le thème des nouveaux matériaux, grâce au soutien de l'École Normale Supérieure et de la Société Française de Chimie²⁵.

COMPLÉMENTS D'INFORMATIONS

Pour d'avantage d'informations sur des thèmes analogues, nous ne saurions que trop conseiller la lecture des articles suivants, parus dans de précédents numéros du *BUP*, entre autres. Ces articles renvoient eux aussi à de nombreuses références intéressantes et utiles.

- H. GASPAROUX, J.-R. et P. LALANNE et S. FOURCADE, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1976**, 585, 1097 : Les cristaux liquides et leurs applications.
- C. AMSTREDAMSKY, R. PANICO, J.-M. AUBRY, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1987**, 694, 589 : Bioluminescence et chimiluminescence.
- H. MESTDAGH, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1994**, 764, 867 : Chimie et lumière : quelques manipulations.
- P. JOLIVET, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1996**, 785, 999 : La couleur des solides.
- R. JOUANISSON, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1998**, 809, 1743 : Expériences sur la décomposition et la recombinaison de la lumière blanche.
- R. JOUANISSON, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1998**, 809, 1765 : L'arc-en-ciel : observations et expériences.

BIBLIOGRAPHIE

[1a] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 33.

- [1b] M. TRÔMEL et M. RUSS, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1037.
- [1c] M. TRÔMEL et M. RUSS, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1007.
- [2] P. W. ATKINS, *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, **1994**, 597.
- [3] P. W. ATKINS, *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, **1994**, 550.
- [4] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 218.
- [5] P. W. ATKINS, *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, **1994**, 600.
- [6a] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN et S. PALACIN, *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, **1987**, 361.
- [6b] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 188.
- [6c] L. F. FIESER et K. L. WILLIAMSON, *Organic Experiments, fourth edition*, D.C. Heath & Cie, Toronto, **1979**, 345.
- [6d] E. H. HUNTRESS, L. N. STANLEY et A. S. PARKER, *J. Chem. Ed.*, **1934**, 11, 142.
- [6e] E. H. WHITE & co-workers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 940.
- [7a] B. Z. SHAKHASHIRI, *Chemical Demonstrations ; a Handbook for Teachers in Chemistry*, University of Wisconsin Press, Madison, London, **1983**, 1, 153
- [7b] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 188 à 210.
- [8a] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 214.
- [8b] F. BUKATSCH, O. P. KRÄTZ, G. PROBECK et R. J. SCHWANKNER, *So Interessant ist Chemie*, Aulis Verlag, Köln, **1987**, 67.
- [9] R.-E. EASTES, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1998**, 92 (cahier enseignement supérieur), 131.
- [10] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN et S. PALACIN, *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, **1987**, 101 (effet Karash), 79 et 157 (halogénations radicalaires), 99 et 357 (isomérisations Z/E), 113 (cycloaddition [2+2]), 159 (photosensibilisation), 308 (couplage radicalaire), etc.
- [11] P. ATKINS, *Molécules au quotidien*, InterÉditions, **1989**, Paris, 146-148.
- [12] P. ATKINS, *Molécules au quotidien*, InterÉditions, **1989**, Paris, 149-154.
- [13a] M. BLANCHARD-DESCE, B. FOSSET, F. GUYOT, L. JULLIEN et S. PALACIN, *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, **1987**, 299.
- [13b] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 76.
- [14] B. IDDON, *Chemistry in Britain*, **1993**, 29, 657.
- [15] Y. FUKUDA et K. SONE, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1972**, 45, 465.
- [16a] J.-C. MICHEAU, D. LAVABRE et G. LEVY, *L'act. Chim.*, **1998**, sept.-oct., 241.
- [16b] R. W. SOUKUP et R. SCHMID, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 459.

- [17] H. GASPAROUX, J.-R. et P. LALANNE et S. FOURCADE, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1976**, 585, 1097.
- [18a] G. H. BROWN, *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 900.
- [18b] D. B. DUPRÉ, L. L. CHAPOY, *J. Chem. Educ.*, **1979**, 56, 759.
- [18c] N. SADLEJ-SOSNOWSKA, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 223.
- [18d] L. VERBIT, *J. Chem. Educ.*, **1972**, 49, 36.
- [19] Les cristaux liquides : De la curiosité à la commercialisation. *Phase zéro*, **2**, 10.
- [20] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 249.
- [21] R. JOUANISSON, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **1998**, 809, 1743.
- [22a] H. W. ROESKY et K. MÖCKEL, *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, 251.
- [22b] M. ADELHELM et E.-G. HÖHN, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 73.
- [23] H. GUYON, J.-P. HULIN, L. PETIT, *Hydrodynamique physique*, coll. Savoirs actuels, InterEditions / CNRS, Paris, **1991**, 449-461.
- [24] R. COMOLET, *Mécanique expérimentale des fluides - Tome I : statique et dynamique des fluides non visqueux*, 5^e édition, Masson, Paris, **1990**, 39.
- [25] HERGÉ, *Tintin au pays de l'or noir*, Casterman.

NOTES

1. On observe alors un deuxième phénomène lorsque la flamme s'éteint : la montée du niveau de l'eau dans l'éprouvette. Cette observation ne doit pas être mal interprétée : tout d'abord, le bilan de la réaction de combustion montre que la quantité de gaz formés (CO_2 , H_2O , CO éventuellement) est sensiblement égale à la quantité de dioxygène consommé ; ce n'est donc pas l'effet à invoquer. Ensuite, on peut être tenté d'interpréter le phénomène en considérant que la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est telle qu'une fois formé, il passe en solution, ce qui crée une dépression dans l'éprouvette. On peut aisément vérifier l'inexactitude de cette interprétation en remplissant une éprouvette de dioxyde de carbone, et en la retournant sur un cristallisateur rempli d'eau : le niveau monte très lentement, et beaucoup moins que dans l'expérience de la bougie, même si l'eau est remplacée par une solution de soude concentrée. L'interprétation est en fait de nature physique, et non chimique : lors de l'introduction de la bougie allumée dans l'éprouvette, les gaz qui surmontent la flamme et qui la remplissent progressivement sont très chauds, et donc très peu denses. Lorsque la bougie s'éteint, ils se refroidissent, ce qui crée la dépression observée.
2. Le même phénomène se produit lorsque la mèche est trop longue, et que la cire brûle avant d'avoir atteint l'extrémité de la mèche. La flamme est alors dite «fuligineuse».
3. Il ne s'agit donc pas seulement du sommet du cône, mais de la totalité de sa surface.
4. Le phénomène de «déposition en phase gazeuse» (nommé Chemical Vapour Deposition (CVD), par opposition à Physical Vapour Deposition (PVD)) peut par exemple être illustré très simplement. Lors de la combustion de la bougie, placer un verre de montre au sommet

de la flamme pendant quelques secondes ; il se recouvre d'une fine couche de noir de carbone. Un procédé très analogue est en fait employé pour déposer des couches de carbone (graphite, amorphe, «diamond-like» ou diamant selon les conditions opératoires) ou de silicium (amorphe, cristallin ou microcristallin, dopé ou non) sur des substrats destinés à l'électronique, aux nanotechnologies et à de nombreuses applications en plein développement. Parmi elles, on peut citer les cellules photovoltaïques et les capteurs de toutes sortes (biosensors, microélectrodes), ou la protection de surfaces (buses pour découpage à eau pressurisée, pointes de microscopes à force atomique, etc.). Dans ces procédés, du méthane ou du silane sont envoyés sous basse pression dans une enceinte qui contient le substrat, en présence d'argon, de dihydrogène, et éventuellement d'autres substances (PH_3 , B_2H_6 par exemple dans le cas du silicium, pour «doper» la couche mince déposée). Les réactions chimiques et la formation du plasma sont initiées soit par un filament de tungstène porté à 2500°C dans le cas du carbone, soit par micro-ondes ou ondes radiofréquences dans le cas du silicium, ce qui permet de déposer la couche mince à température beaucoup plus basse.

5. Ces transitions sont généralement électroniques lorsque les rayonnements appartiennent au domaine UV-visible.
6. Lors de la présentation des expériences de ce paragraphe et du suivant, les termes «compatible» et «incompatible» furent employés pour éviter d'entrer dans le détail des règles de sélection. En réalité, pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique de fréquence ν ou émettre une telle onde, il faut qu'elle soit le siège, au moins temporairement, d'une distribution de charges dipolaire capable d'osciller à cette fréquence. La probabilité de transition d'un état énergétique à un autre est proportionnelle au carré d'une grandeur que l'on nomme «moment de transition dipolaire» en mécanique quantique, et qui correspond grossièrement à la redistribution de charges qui a lieu lors de l'interaction de la molécule avec la lumière. Par conséquent, de l'étude de cette grandeur découlent ce que l'on nomme les «règles de sélection», qui indiquent pour chaque type de transition (électronique, vibrationnelle, rotationnelle, magnétique...), quelles sont les transitions dont les probabilités sont nulles (elles sont dites «interdites»), et celles dont les probabilités ne le sont pas (elles sont dites «permises»).

En ce qui concerne les transitions électroniques, les transitions interdites sont celles qui font varier la multiplicité de spin, et celles qui conservent la parité (symétrie par rapport à un centre d'inversion) des orbitales moléculaires concernées. Dans le cas des complexes organométalliques centrosymétriques, cette deuxième condition est connue sous le nom de «règle de Laporte». Pour plus de précisions, consulter par exemple [3].

7. Voir le paragraphe suivant pour l'étude du cas «d'incompatibilité». Le phénomène est alors appelé «phosphorescence».
8. La manipulation présente en outre l'intérêt supplémentaire de fournir un exemple de réaction en phase solide. Attention : bien que les cristaux soit hydratés, il est indispensable qu'ils ne soient pas humides.
9. Voir note 6.
10. Le niveau supérieur (niveau 1) est évidemment «compatible» avec le niveau fondamental (niveau 0), puisqu'il a été atteint par absorption d'un photon ; comme le niveau fondamental, il est donc a priori «incompatible» avec le niveau intermédiaire (niveau 2) dans lequel se retrouve le système. Cependant, la transition entre ces deux niveaux (1 et 2) n'est pas interdite car elle s'effectue de façon non radiative. Les règles de sélection n'ont donc pas lieu

d'être invoquées ici.

Avant la fin de la désexcitation non radiative, une étape supplémentaire entre deux niveaux incompatibles est tout de même nécessaire. On la nomme «croisement intersystème». Elle s'effectue par couplage «spin-orbite».

11. On invoque pour cela l'effet Doppler, qui élargit les niveaux d'énergie, le couplage des transitions électroniques avec des modes vibrationnels de la molécule qui, par exemple, font disparaître son centre de symétrie (couplage dit «vibronique», responsable de la couleur de nombreux complexes de métaux de transition), un autre couplage, entre moment de spin et moment orbital cette fois, dit «couplage spin-orbite», etc.
12. Ce phénomène est totalement identique à celui qui est mis en jeu dans l'utilisation du laser. Mais dans ce cas, les molécules sont désexcitées artificiellement par émission stimulée, et non par violation des règles de sélection. Pour plus de précisions, consulter [5].
13. Plus rarement, les produits de la réaction chimique sont obtenus dans un état «compatible» avec le niveau fondamental ; la chimiluminescence est alors un cas particulier de fluorescence.
14. L'oxalate de fer (III) présente les mêmes propriétés et peut être utilisé à la place du citrate, avec cependant moins d'efficacité. Sa synthèse a été proposée par l'un des auteurs (voir [9]).
15. Le rôle de la chlorophylle chez les végétaux, plus complexe, fût simplement évoqué.
16. L'association protéique du rétinol peut également être utilisée par certains êtres vivants pour recueillir de l'énergie à partir de la lumière solaire à d'autres fins que la vision. Ainsi, le *Halobacterium halodium*, bactérie pourpre non sulfureuse que l'on trouve communément dans les saumures situées sur les bords des lacs salés (environ sept fois plus concentrées que l'eau de mer), utilise le rétinol sous forme de «bactériorhodopsine» pour vider ses cellules des ions hydrogène H^+ , ce qui conduit à la formation d'ATP à partir d'ADP. L'énergie solaire est dans ce cas transformée en énergie chimique, ce qui n'est pas sans rappeler le principe d'action de la chlorophylle chez les végétaux.
17. Le rétinol peut également être excité par la lumière ultraviolette, mais celle-ci est filtrée par un pigment jaune situé dans la cornée. Certaines personnes à qui on a enlevé la cataracte peuvent en effet lire sous éclairage ultraviolet.
18. La zéaxanthine est par exemple responsable des couleurs du maïs, du jaune d'œuf et de la mangue ; l'astaxanthine est elle responsable de la couleur du saumon, du homard et de la crevette cuits ; sa forme deshydroxylée donne leur couleur rose aux flamands d'Amérique. Ils perdent par ailleurs cette coloration si leur alimentation s'appauvrit en crevettes riches en caroténoïdes.
19. tmen = tétraméthyléthylène diamine $(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2$;
acac = acétylacétate $CH_3COCHCOCH_3^-$.
20. Phen = 1,10-orthophénantroline $C_{12}H_8N_2$.
21. Nous ne parlerons pas ici du phénomène de décomposition de la lumière blanche par la pluie, le sujet ayant été traité de manière extensive dans une référence récente : voir [21].
22. n_1 et n_2 étant les indices de réfraction de deux milieux consécutifs, i_1 et i_2 les angles d'incidence d'un rayon lumineux passant d'un milieu à l'autre (angles mesurés par rapport à la perpendiculaire à l'interface au point de passage du rayon lumineux), la loi indique que : $n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2$.
23. Ce gradient de densité des couches d'air semble être totalement instable, puisque l'air chaud, le moins dense, devrait avoir tendance à passer au-dessus de l'air plus froid. Ces

mirages ne devraient donc pouvoir être observés qu'exceptionnellement, alors qu'ils sont très fréquents. En réalité, l'étude complète de la stabilité d'une telle atmosphère, en tenant compte de la variation de température et de pression avec l'altitude, de la diffusion thermique, du caractère compressible et dilatable de l'air, ainsi que de sa viscosité, est très complexe. Cependant, deux exemples peuvent nous suggérer que cette configuration d'atmosphère est stable tant que les gradients ne dépassent pas un certain seuil : d'une part, la convection de Rayleigh-Bénard [23] ; d'autre part, la condition de stabilité d'une atmosphère stratifiée [24].

24. Pour une description amusante et imagée des différents types de mirages évoqués dans le texte, voir la référence [25].
25. Le Festival a lieu dans les salons de l'ancien Hôtel Majestic. Son accès est libre et gratuit (expositions, animations, films). Les conférences sont payantes (conférence : 35 F, journée : 80 F, entrée permanente : 215 F). La réservation est conseillée, au 04 50 53 00 24 (Office du tourisme). Pour tout renseignement complémentaire :

Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes
Hôtel de Ville - BP ??? - 74402 CHAMONIX Cedex
Renseignements : 04 50 53 38 24 - Fax : 04 50 55 87 20.

Le Festival des Sciences est organisé par la ville de Chamonix Mont-Blanc, avec le soutien des partenaires suivants : Ministère de l'Éducation Nationale, de la Recherche et de la Technologie, Région Rhône-Alpes, Conseil Général de Haute-Savoie, Électricité de France, Office du Tourisme de Chamonix, STMB, ATMB, SATAL, Lyonnaise des eaux, CNRS Audiovisuel, CEA/DSM, BRGM, France Culture, Radio France Pays-de-Savoie, France 3 Rhône-Alpes Auvergne, Eurêka, Sciences Humaines, Dauphiné Libéré, Patagonia, Odile Jacob, Seuil, Petits Débrouillards, Société Française de Chimie, Union des Physiciens.